

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002093582 A**

(43) Date of publication of application: **29.03.02**

(51) Int. Cl.

H05B 33/14
C08G 16/02
C09K 11/06

(21) Application number: **2001178712**

(22) Date of filing: **13.06.01**

(30) Priority: **13.06.00 US 2000 593073**

(71) Applicant: **EASTMAN KODAK CO**

(72) Inventor: **ZHENG SHIYING**
SHI JIANMIN

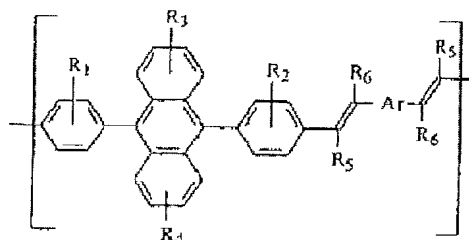
(54) **ELECTRIC FIELD LIGHT EMITTING DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting high polymer materials useful for a macromolecule EL device, and the light emitting high polymer having many kinds of energy band gaps and wide coloring range.

SOLUTION: The device is constituted with an anode, a cathode, and containing light emitting high polymer material arranged between the anode and the cathode, and the high polymer luminescent material contains a diphenyl anthracene system conjugated polymer expressed with the formula.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93582

(P2002-93582A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 G 16/02		C 0 8 G 16/02	4 J 0 3 3
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L 外国語出願 (全 88 頁)

(21) 出願番号	特願2001-178712(P2001-178712)	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成13年6月13日 (2001.6.13)	(72) 発明者	シイン チェン アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612, ロチェスター, スパニッシュ トレイル 132
(31) 優先権主張番号	0 9 / 5 9 3 0 7 3	(72) 発明者	チャンミン シー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, グロース ポイント 34
(32) 優先日	平成12年6月13日 (2000.6.13)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		最終頁に続く

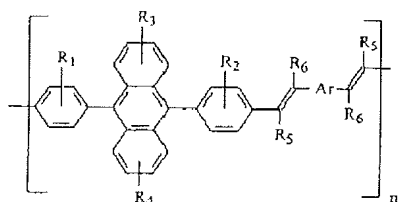
(54) 【発明の名称】 電界発光デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子 E L デバイスに有用な発光性高分子材料、及びエネルギーバンドギャップの種類が多く発色範囲が広い発光性高分子を提供する。

【解決手段】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料が下記構造式で表されるジフェニルアントラセン系共役ポリマーを含むことを特徴とする電界発光デバイス。

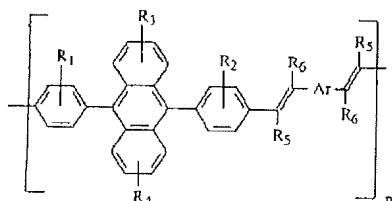
【化 1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料が下記構造式で表されるジフェニルアントラセン系共役ポリマーを含むことを特徴とする電界発光デバイス。

【化 1】



(上式中、

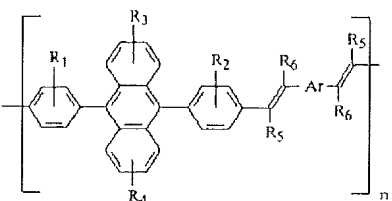
置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素、炭素原子数 1～24 のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数 6～28 のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数 4～40 のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表し、

R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素、炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 6～28 のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数 4～40 のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そして Ar は、炭素原子数 6～40 のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数 4～40 のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表す。)

【請求項 2】 Ar が 2 以上の Ar 基を含む、請求項 1 に記載の電界発光デバイス。

【請求項 3】 アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料が一種以上の蛍光色素その他の発光材料でドーピングされており、当該高分子発光材料が下記構造式で表されるジフェニルアントラセン系共役ポリマーを含むことを特徴とする電界発光デバイス。

【化 2】



(上式中、

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素、炭素原子数 1～24 のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数 6～28 のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数 4～40 のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表し、

R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素、炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 6～28 のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数 4～40 のヘテロアリール

もしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そして Ar は、炭素原子数 6～40 のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数 4～40 のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有効な高分子発光材料を有する電界発光 (EL) デバイスに関する。

【0002】

10 【従来の技術】 電界発光 (EL) デバイスは、デバイスを通れる電流に応じて発光が起こる光電子デバイスである。発光ダイオード (LED) なる用語は、通常、電流－電圧挙動が非線形である、すなわち EL デバイスを通れる電流が EL デバイスに印加された電圧の極性に依存する、そのような EL デバイスを記述するのに用いられる。LED の製造には、高分子及び小分子の双方を含む有機材料が用いられている。ポリマーは、有機電界発光における物理的過程の理解のための魅力的な特性をいくつか示すと共に、低コストのフルカラーフラットパネルディスプレイその他の発光デバイスとしての実用性を示す。一般に有機高分子は、特に大面積 EL ディスプレイの場合、小分子よりもプロセス上顕著に有利な利点を提供する。これは、高分子フィルムが溶液流延により容易に形成できるからである。

【0003】 共役ポリマーは、ポリマー主鎖に沿って π 結合ネットワークが延在しているポリマーの一種である。その電子状態は、電子－格子及び電子－電子相互作用の効果によって非局在化され得る。1990 年に初めてポリ (フェニルビニレン) (PPV) のような共役高分子が Burroughes らによって EL 材料として導入された (Burroughes, J.H., Nature 1990, 347, 539-41)。ポリマーの溶解度を向上させるため、ジアルコキシ置換型 PPV、例えば、ポリ (2, 5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン) 及び MEH-PPV、ポリ [2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシル)-p-フェニレンビニレン] が開発された。電子－正孔注入と電荷担体再結合とのバランスをとることにより EL 効率が向上した。他の共役高分子、例えば、ポリジアルキルフルオレン (PF) (Ohmori, Y. et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 1991, 20, L1941-L1943)、ポリ (p-フェニレン) (PPP) (Grem, G. et al., Adv. Mater. 1992, 4, 36-7)、及びポリ (チオフェン) も検討されている。

【0004】 EL デバイスの発光層は、この領域において電子－正孔対再結合の結果として電界発光が起こる高発光性材料を含む。光出力の効率化を達成するためには、効率的且つ高蛍光性の材料が必要である。9, 10-ジアリール置換型アントラセンは蛍光効率の高いことがよく知られている。置換アントラセンを発光材料として使用することにより EL デバイスの発光効率及び動作

安定性を高めたことが、譲受人共通の米国特許第5, 935, 721号及び同第5, 972, 247号に記載されている。

【0005】

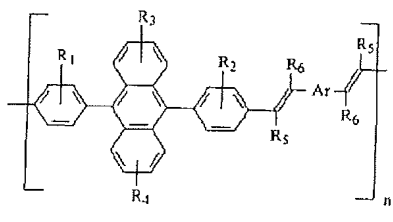
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高分子ELデバイスに有用な発光性高分子材料を提供することにある。本発明の別の目的は、エネルギーバンドギャップの種類が多く発色範囲が広い発光性高分子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】電界発光デバイス用の新規アントラセン系ポリマーが発見された。上記目的は、アノード、カソード及び、当該アノードと当該カソードとの間に配置された高分子発光材料を含んで成り、当該高分子発光材料が下記構造式で表されるジフェニルアントラセン系共役ポリマーを含むことを特徴とする電界発光デバイスにおいて達成された。

【0007】

【化3】



I

【0008】上式中、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表し、 R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そしてArは、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表す。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、式Iに示したような、溶解度及び熱安定性が良好であるジフェニルアントラセンを含有する発光性ポリマーを提供する。ポリマー主鎖中の硬質発色団により、ポリマー骨格の剛性が高くなり且つ熱特性が向上する。このような発色団を含有するポリマーは蛍光性が高く、効率的な発光材料となる。Arを導入することにより、以下の特徴が得られる。

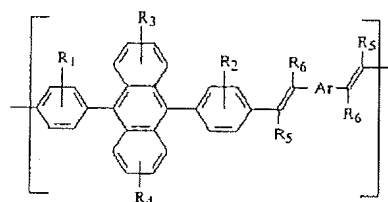
- 1) ポリマーの溶解度がさらに高くなる。
- 2) 電子-正孔注入と電荷担体再結合とのバランスがとれる。
- 3) 電子又は正孔の輸送能が向上する。

4) ポリマーの発光色が調整される。

式Iに示したポリマーは、ジフェニルアントラセン単位を含有するホモポリマー又はコポリマーである。

【0010】

【化4】



I

【0011】上式中、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表し、 R_5 及び R_6 は、各々独立に、水素、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～28のアリールもしくは置換アリール基、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基、又はシアノ基を表し、そしてArは、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基、又は炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基を表す。

【0012】より具体的には、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、エチルヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエチルオキシエトキシエチル、フェニル、トリル、ナフチル、キシレン、アントラセン、フェナントレン、フェニルメチレンフェニル、ベンジル、フェノキシ、ピリジル、チオフェニルを表すことができる。好ましくは、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素、*t*-ブチル、フェニル、2-エチルヘキシルオキシ又は4-メトキシフェニルであり、また R_5 及び R_6 は水素又はシアノ基である。

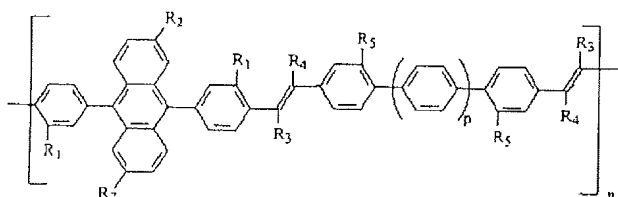
【0013】Arは、炭素原子数6～40のアリールもしくは置換アリール基であることができ、これにはフェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、スピロフェニル、ペリレン又はピレン基が含まれる。またArは、炭素原子数4～40のヘテロアリールもしくは置換ヘテロアリール基であることができ、これにはピリジン、チオフェン、ピロール、ピチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ベンズイミダゾール、キノキサリン、フェニルキノリン、ジフェニルオキサジアゾール、カルバゾールもしくはベンゾキサゾール又はこれらの混合物が含まれる。下記の分子構造体は、本発明の要件を満たす好適なポリマーの具体例を構

成するものである。

【0014】

* 【化5】

*



ホ°リマ- 1 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$, $p=0$

ホ°リマ- 2 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$, $p=1$

ホ°リマ- 3 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=0$

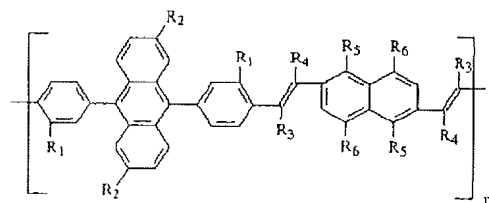
ホ°リマ- 4 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=R_5$ =ヘキシルオキシ, $p=0$

ホ°リマ- 5 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=R_5$ =ヘキシルオキシ, $p=1$

ホ°リマ- 6 $R_1=R_3=H$, $R_2=R_5$ =ヘキシルオキシ, $p=1$, $R_4=CN$, $p=1$

ホ°リマ- 7 $R_1=R_5$ =ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$, $p=1$

【化6】



ホ°リマ- 8 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_6=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 9 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$, $R_5=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 10 $R_1=R_3=R_4=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 11 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$, $R_5=n$ -ヘキシルオキシ

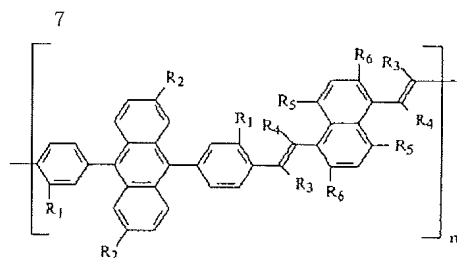
ホ°リマ- 12 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 13 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 14 $R_1=R_2=R_6=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_5=H$

ホ°リマ- 15 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

【化7】



ホ°リマ- 16 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ°リマ- 17 $R_1=R_3=R_4=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=n$ -
ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 18 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$,
 $R_5=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 19 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_5=n$ -ヘキシルオキシ

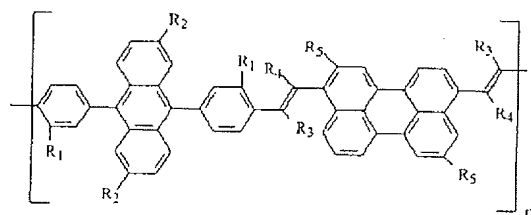
ホ°リマ- 20 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_4=CN$, $R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 21 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_6=n$ -
ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 22 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$,
 $R_6=n$ -ヘキシルオキシ

ホ°リマ- 23 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=CN$, $R_6=n$ -
ヘキシルオキシ

【化 8】



ホ°リマ- 24 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 25 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ°リマ- 26 $R_1=R_5=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$

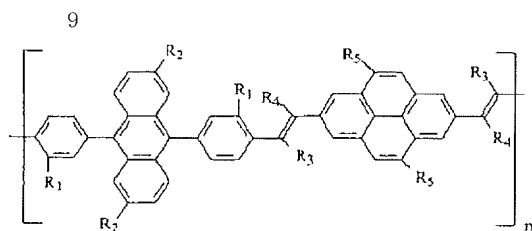
ホ°リマ- 27 $R_1=R_5=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=H$, $R_4=CN$

ホ°リマ- 28 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 29 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ°リマ- 30 $R_1=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=CN$, $R_4=H$

【化 9】



ホ° リマ- 31 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ° リマ- 32 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ° リマ- 33 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$

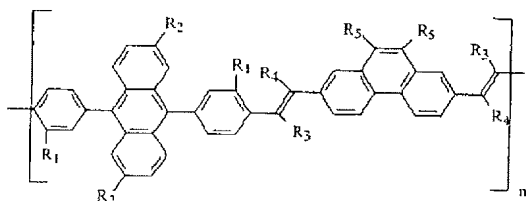
ホ° リマ- 34 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=H$, $R_4=CN$

ホ° リマ- 35 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 36 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ° リマ- 37 $R_1=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_2=n$ - ヘキシル, $R_3=H$, $R_4=CN$

【化 10】



ホ° リマ- 38 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ° リマ- 39 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

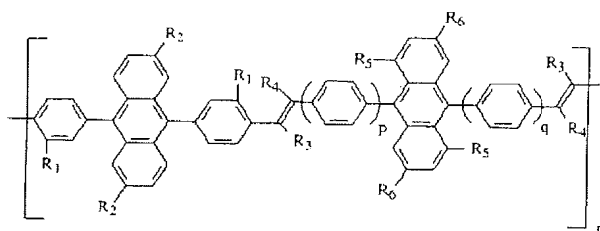
ホ° リマ- 40 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 41 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 42 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ° リマ- 43 $R_1=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_2=n$ - ヘキシル, $R_3=H$, $R_4=CN$

【化 11】



ホ° リマ- 44 $R_1=R_3=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2\text{-エチルヘキシルオキシ}$,
 $p=q=1$

ホ° リマ- 45 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2\text{-エチルヘキシルオキシ}$,
 $p=q=1$

ホ° リマ- 46 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2\text{-エチルヘキシルオキシ}$,
 $R_3=CN$, $p=q=1$

ホ° リマ- 47 $R_1=R_2=R_6=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3=R_4=R_5=H$, $p=q=2$

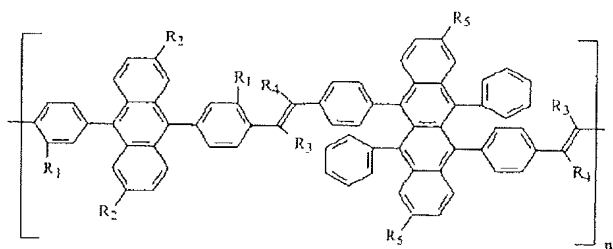
ホ° リマ- 48 $R_1=R_2=R_6=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3=R_4=R_5=H$, $p=q=1$

ホ° リマ- 49 $R_1=R_6=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_2=t\text{-ブチル}$, $R_3=R_4=R_5=H$,
 $p=q=1$

ホ° リマ- 50 $R_1=R_6=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_2=t\text{-ブチル}$, $R_3=R_5=H$,
 $R_4=CN$, $p=q=1$

ホ° リマ- 51 $R_1=R_5=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_2=t\text{-ブチル}$, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $p=q=1$

【化 1 2】



ホ° リマ- 52 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-エチルヘキシルオキシ}$

ホ° リマ- 53 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-エチルヘキシルオキシ}$, $R_3=CN$

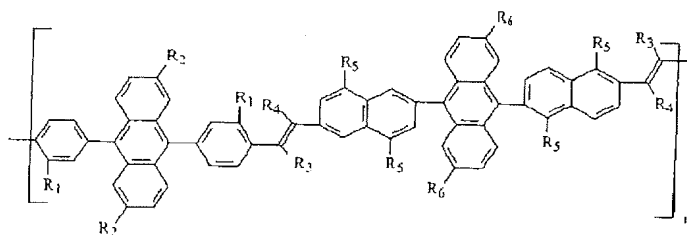
ホ° リマ- 54 $R_1=R_2=R_5=n\text{-ヘキシル}$, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 55 $R_1=R_2=R_5=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 56 $R_1=R_2=R_5=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ° リマ- 57 $R_1=R_5=n\text{-ヘキシルオキシ}$, $R_2=n\text{-ヘキシル}$, $R_3=H$, $R_4=CN$

【化 1 3】



ホ°リマ- 58 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 59 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

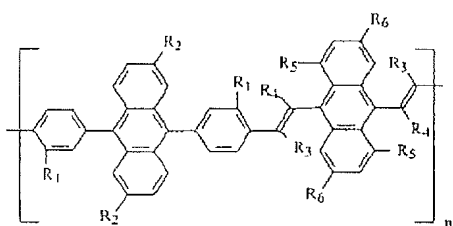
ホ°リマ- 60 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 61 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 62 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 63 $R_1=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_6=H$,
 $R_4=CN$

【化 1 4】



ホ°リマ- 64 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 65 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

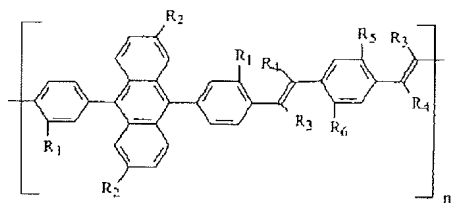
ホ°リマ- 66 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 67 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 68 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

ホ°リマ- 69 $R_1=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_6=H$,
 $R_4=CN$

【化 1 5】



ホ° リマ- 70 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ° リマ- 71 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ° リマ- 72 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ° リマ- 73 $R_1=R_2=R_6=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_5=H$

ホ° リマ- 74 $R_2=R_5=R_6=n$ -ヘキシルオキシ, $R_1=R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 75 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ,

$R_5=メトキシ$, $R_6=3,7$ -ジメチルオクチルオキシ

ホ° リマ- 76 $R_1=R_3=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$,

$R_5=メトキシ$, $R_6=3,7$ -ジメチルオクチルオキシ

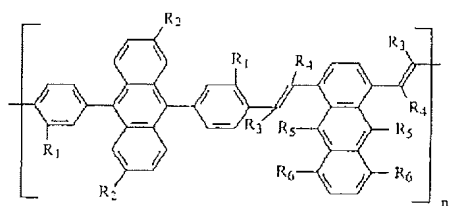
ホ° リマ- 77 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ,

$R_5=R_6=N,N$ -ジフェニルアミノ

ホ° リマ- 78 $R_1=R_3=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$,

$R_5=R_6=N,N$ -ジフェニルアミノ

【化 16】



ホ° リマ- 79 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ° リマ- 80 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ° リマ- 81 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$

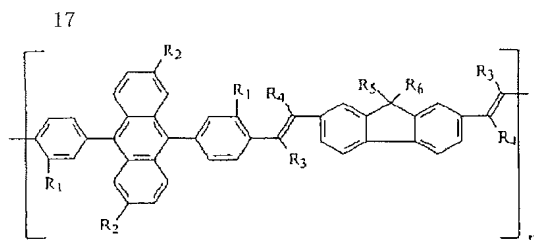
ホ° リマ- 82 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_6=H$

ホ° リマ- 83 $R_1=R_2=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

ホ° リマ- 84 $R_1=R_5=n$ -ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_6=H$,

$R_4=CN$

【化 17】



ホ°リマ- 85 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 86 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

ホ°リマ- 87 $R_1=R_2=R_5=R_6=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 88 $R_1=R_2=R_5=R_6=n$ -ヘキシル, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ°リマ- 89 $R_1=R_2=R_6=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=R_5=H$

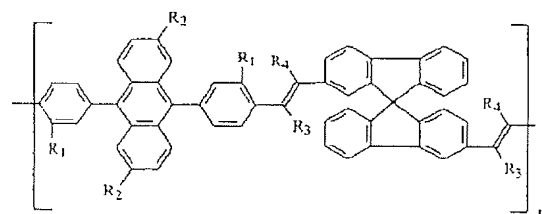
ホ°リマ- 90 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=R_6=n$ -ヘキシル

ホ°リマ- 91 $R_1=R_3=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=CN$,
 $R_5=R_6=n$ -ヘキシル

ホ°リマ- 92 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$, $R_5=R_6=n$ -オクチル

ホ°リマ- 93 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=n$ -オクチル

【化 1 8】



ホ°リマ- 94 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 95 $R_1=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$

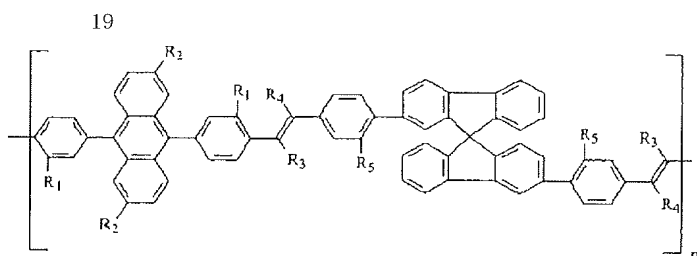
ホ°リマ- 96 $R_1=R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 97 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 98 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ°リマ- 99 $R_1=n$ -ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=H$, $R_4=CN$

【化 1 9】



ホ° リマ- 100 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ° リマ- 101 $R_1=R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

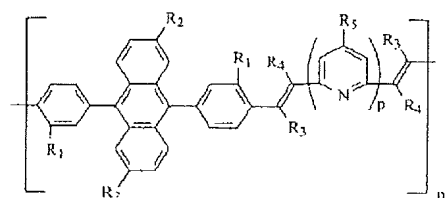
ホ° リマ- 102 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシル, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 103 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ° リマ- 104 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

ホ° リマ- 105 $R_1=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_2=n$ - ヘキシル, $R_3=H$,
 $R_4=CN$

【化 20】



ホ° リマ- 106 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $p=1$

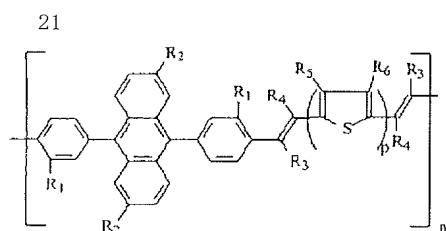
ホ° リマ- 107 $R_1=R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$,
 $p=1$

ホ° リマ- 108 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシル, $R_3=R_4=H$, $p=2$

ホ° リマ- 109 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$,
 $p=2$

ホ° リマ- 110 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_4=H$, $p=2$

【化 21】



ホ^oリマー 111 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=1$

ホ^oリマー 112 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=R_6=H$, $R_3=CN$, $p=1$

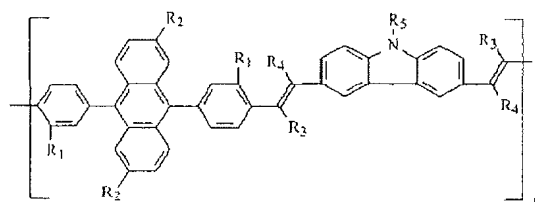
ホ^oリマー 113 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $p=2$

ホ^oリマー 114 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_6=2$ -エチルヘキシル, $p=1$

ホ^oリマー 115 $R_1=R_5=R_6=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$, $p=2$

ホ^oリマー 116 $R_1=R_5=R_6=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=CN$, $R_4=H$, $p=1$

【化 2 2】



ホ^oリマー 117 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ^oリマー 118 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

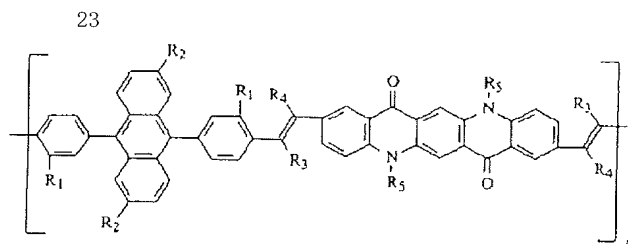
ホ^oリマー 119 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=2$ -エチルヘキシル

ホ^oリマー 120 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=2$ -エチルヘキシル

ホ^oリマー 121 $R_1=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_5=2$ -エチルヘキシル

ホ^oリマー 122 $R_1=R_5=n$ -ヘキシル, $R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$

【化 2 3】



ホ°リマ- 123 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 124 $R_1=R_5=n$ -ヘキシル, $R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

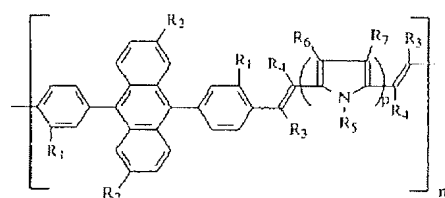
ホ°リマ- 125 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

ホ°リマ- 126 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_5=2$ -
 エチルヘキシル

ホ°リマ- 127 $R_1=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_5=2$ -エチルヘキシル

ホ°リマ- 128 $R_1=R_5=n$ -ヘキシル, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=R_4=H$

【化 2 4】



ホ°リマ- 129 $R_1=R_3=R_4=R_6=R_7=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ,
 $R_5=n$ -ヘキシル, $p=1$

ホ°リマ- 130 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_6=R_7=H$,
 $R_3=CN$, $R_5=n$ -ヘキシル, $p=1$

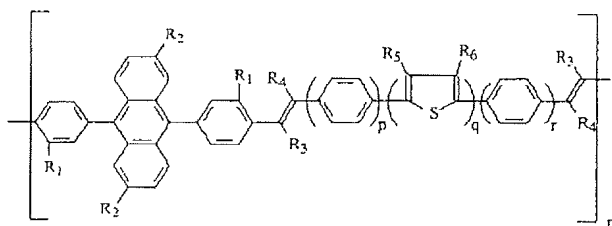
ホ°リマ- 131 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_6=H$,
 $R_5=R_7=n$ -ヘキシル, $p=2$

ホ°リマ- 132 $R_1=R_2=2$ -エチルヘキシル, $R_3=R_4=R_6=H$, $R_5=R_7=n$ -
 ヘキシル, $p=2$

ホ°リマ- 133 $R_1=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $R_5=R_7=n$ -ヘキシル, $p=2$

ホ°リマ- 134 $R_1=R_7=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_2=t$ -ブチル, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $R_5=n$ -ヘキシル, $p=2$

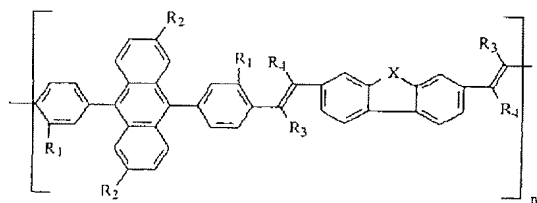
【化 2 5】


$$p=q=r=1$$
$$R_3 = \text{CN}, p = r - 1, q = 2$$
$$p=q=r=2$$

エチルヘキシル , $p=r=1, q=2$

$$p=q=r=1$$
$$R_4=H, p=q=r=1$$

【化 2 6】



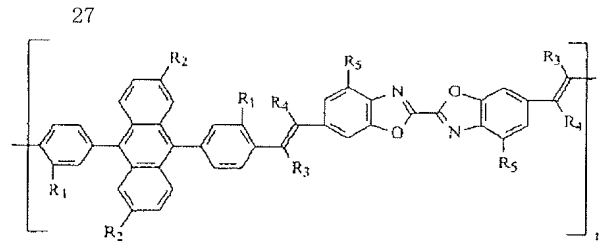
ホ^oリマ- 142 $R_1=R_4=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $X=S$

ホ^o リマ- 144 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$, $X=S$

ホ リマ- 146 $R_1=n\text{-}\text{ヘキシルオキシ}$, $R_2=n\text{-}\text{ヘキシル}$, $R_3=\text{H}$, $R_4=\text{CN}$,

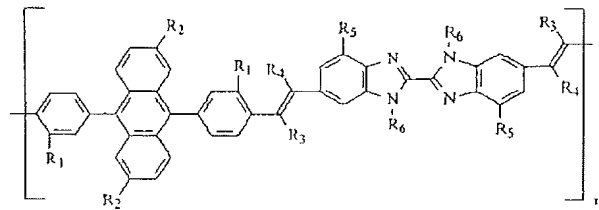
$$X=O$$

【化 2 7】



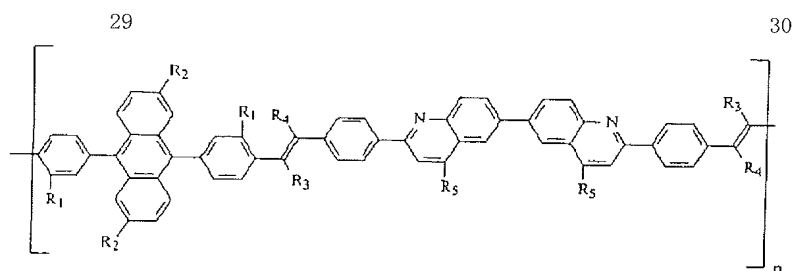
- ホ^o リマ- 147 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ
- ホ^o リマ- 148 $R_1=R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$
- ホ^o リマ- 149 $R_1=R_2=R_5=n-$ ヘキシル, $R_3=R_4=H$
- ホ^o リマ- 150 $R_1=R_5=n-$ ヘキシル, $R_2=n-$ ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$
- ホ^o リマ- 151 $R_1=R_5=n-$ ヘキシル, $R_2=n-$ ヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

【化 28】



- ホ^o リマ- 152 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ
- ホ^o リマ- 153 $R_1=R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=R_6=H$,
 $R_3=CN$
- ホ^o リマ- 154 $R_1=R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$
- ホ^o リマ- 155 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2-$ エチルヘキシルオキシ, $R_6=2-$
エチルヘキシル, $p=r=1$, $q=2$
- ホ^o リマ- 156 $R_1=R_5=R_6=n-$ ヘキシル, $R_2=t-$ ブチル, $R_3=R_4=H$
- ホ^o リマ- 157 $R_1=R_5=R_6=n-$ ヘキシル, $R_2=t-$ ブチル, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

【化 2 9】



ホ°リマ- 158 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ

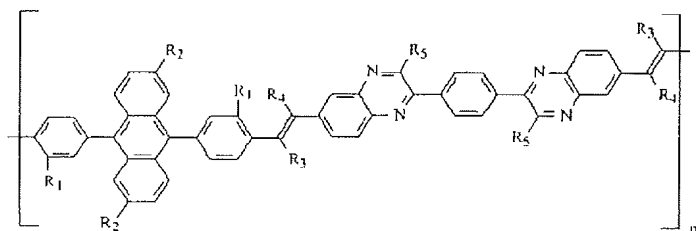
ホ°リマ- 159 $R_1=R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

ホ°リマ- 160 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 161 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 162 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

【化 3 0】



ホ°リマ- 163 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ

ホ°リマ- 164 $R_1=R_2=2$ - エチルヘキシルオキシ, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

ホ°リマ- 165 $R_1=R_2=R_5=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

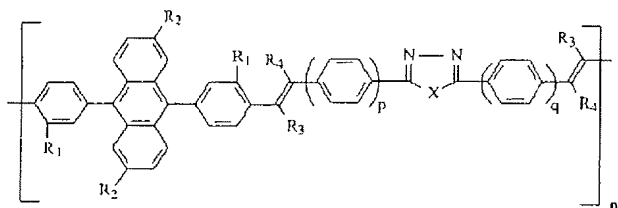
ホ°リマ- 166 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ°リマ- 167 $R_1=R_5=n$ - ヘキシル, $R_2=n$ - ヘキシルオキシ, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

【化 3 1】

31

32



ホ^oリマ- 168 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=q=1$,

$X=S$

ホ^oリマ- 169 $R_1=R_4=H$, $R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $R_3=CN$,

$R_2=2$ -エチルヘキシルオキシ, $p=q=1$, $X=S$

ホ^oリマ- 170 $R_1=R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=H$, $p=q=1$, $X=N$ - n -

ヘキシル

ホ^oリマ- 171 $R_1=R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=R_4=H$, $p=q=0$, $X=N$ - n -

ヘキシル

ホ^oリマ- 172 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=R_4=H$

ホ^oリマ- 173 $R_1=R_2=n$ -ヘキシルオキシ, $R_3=CN$, $R_4=H$, $p=q=1$,

$X=N$ - n -ヘキシル

ホ^oリマ- 174 $R_1=n$ -ヘキシルオキシ, $R_2=n$ -ヘキシル, $R_3=H$, $R_4=CN$,

$X=O$, $p=q=1$

ホ^oリマ- 175 $R_1=n$ -ヘキシルオキシ, $R_2=2$ -エチルヘキシル, $R_3=H$,

$R_4=CN$, $X=O$, $p=q=2$

【0015】式Iにおいて、Arは、上記基の一つであっても、二以上の組合せであってもよい。具体的分子構造は、上記構造体のいずれを組み合わせたものであってもよい。本発明で使用する得られたポリマーの合成法及び分子量は例示にすぎない。当該ポリマーは縮重合、例えば、Wittig反応、Horner-Emmons反応、Knoevenagel縮合、Heck反応又は前駆体法(Science, 1995, 269, 376)により合成することができるが、Horner-Emmons反応又はKnoevenagel反応によることが好ましい。本発明により、上記ポリマーは、芳香族ジカルボキシアルデヒドとジホスフェートの間のHorner-Emmons反応によって、又は、芳香族ジカルボキシアルデヒドとジシアノ化合物をカリウムt-ブトキシドもしくはナトリウムヒドリドのような強塩基の存在下で使用するKnoevenagel反応によって合成された。ポリマーの合成経路及びモノマーをスキーム1～7に示す。

【0016】図1に、有機ELデバイスの構築に用いられる基本構造を示す。これは正孔輸送層30と電子輸送層40を含む二層構造である。電子輸送層40は、電界発光が発生する発光層でもある。これらを合わせてEL媒体50が形成される。アノード層20は正孔輸送層30に隣接し、そしてカソード60は電子輸送層40に

隣接する。基板は層10である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0017】図2に別のELデバイス構成を示す。これは二層構造の改変型である。EL媒体は、正孔輸送層300と電子輸送層400との間に発光層を含む。この発光層が、電界発光が発生する層である。このように、層300は正孔輸送層であり、層400は発光層であり、層500は電子輸送層であり、そしてこれらを合わせて電界発光媒体600が形成される。層200はアノードであり、層700はカソードである。基板は層100である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0018】二層型ELデバイスは、高い発光効率と低い動作電圧を提供する基本構造である。デバイス性能を向上した代わりとなるELデバイス構造体が例証されている。これらの代わりとなる構造体には、基本二層構造に加えて、A) 譲受人共通の米国特許第4,356,429号に記載されている正孔注入層、B) 譲受人共通の米国特許第5,776,622号に記載されているアルカリ又はハロゲン化アルカリによるカソード変性、C) 譲受人共通の米国特許出願第09/191,705号に

記載されているプラズマ付着フルオロカーボンによるアノード変性、及びD) 譲受人共通の米国特許第4, 769, 292号に記載されている正孔輸送層と電子輸送層との間に挿入されたドーパ型発光層、のような特徴が含まれる。

【0019】図3にELデバイスの代わりとなる別の構成を示す。これは、発光層3000を含む単一層構造をアノード2000とカソード4000との間に挟み込んだものである。発光層3000は電荷運搬層としても作用する。このように、単一層3000は電界発光媒体である。基板は層1000である。この図は例示にすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに比例して図示したものではない。

【0020】本発明の好適なELデバイス構造は、アノードと、カソードと、電界発光媒体の単層とを含む単一層構造である。この電界発光層は発光層であり、そして電子と正孔を輸送することもできる。この層の主機能は、電界発光のための効率的な発光中心を提供することである。この層は、上記ポリマーの一種、もしくは二種以上のポリマーによるブレンド、又は一種以上の蛍光色素(FD)その他の発光材料をドーパしたポリマー、を含むことができる。蛍光色素は、通常、ホストポリマーの2~3モル%以下程度の量で存在し、それで十分にEL発光が蛍光色素主体のものになる。この方法を用いると、高効率ELデバイスを構築することができる。同時に、発光波長の異なる蛍光色素を使用することで、ELデバイスの色を調整することができる。複数の蛍光色素による混合物を使用することにより、個々の蛍光色素によるスペクトルを組み合わせたEL色特性が得られる。このようなドーパント計画については、譲受人共通の米

10

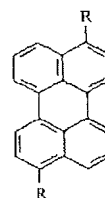
20

30

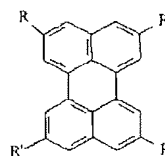
* 光色素を選定する場合に重要な基準は、エネルギーバンドギャップの比較である。ホスト材料からドーパント分子へエネルギーを効率よく伝達させるために必要な条件は、ドーパントのエネルギーギャップがホストポリマーのそれよりも小さいことである。発光層におけるドーパントとして使用するのに好適な蛍光色素として、クマリン、スチルベン、ジスチルスチルベン、アントラセン誘導体、テトラセン、ペリレン、ローダミン及びアリアルアミンが挙げられるが、これらに限定はされない。以下、ELデバイスにおける発光層に好適な蛍光色素の分子構造を示す。

【0021】

【化32】



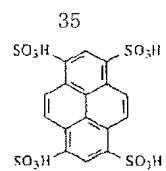
FD 1 R=H

FD 2 R=CO₂Pr-i

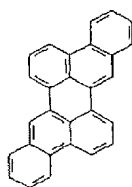
FD 3 R=H, R'=t-Bu

FD 4 R=R'=t-Bu

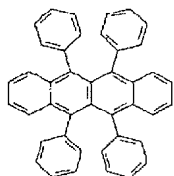
【化33】



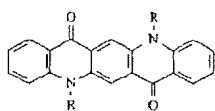
FD 5



FD 6



FD 7

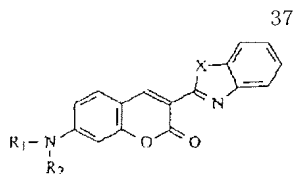
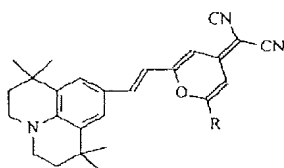


FD 8 R=H

FD 9 R=Me

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-エチルヘキシル

FD 12 $R_1=R_2=\text{Me}$, $X=\text{O}$ FD 13 $R_1=R_2=\text{n-ヘキシル}$, $X=\text{O}$ FD 14 $R_1=R_2=\text{フェニル}$, $X=\text{O}$ FD 15 $R_1=R_2=\text{Me}$, $X=\text{S}$ FD 16 $R_1=R_2=\text{n-ヘキシル}$, $X=\text{S}$ FD 17 $R_1=R_2=\text{フェニル}$, $X=\text{S}$ FD 18 $R=\text{n-ヘキシル}$ FD 19 $R=\text{フェニル}$

【0022】上記ポリマーは、ポリマー溶液をスピンコーティング又はインクジェット印刷することにより、高品質透明薄膜として付着させることができる。スピンコーティング法で層3000を形成することが好ましく、また電界発光媒体の単一層として一種のみのポリマーを付着させることが好ましい。

【0023】フルオロカーボンで変性したアノードを形成するのに好適な材料については、譲受人共通の米国特許出願第09/191,705号に記載されている。本発明のELデバイスのカソードを形成するのに好適な材料は、米国特許第5,429,884号及び譲受人共通の米国特許第5,776,622号に記載されているMg、Li又はこれらの合金である。

【0024】

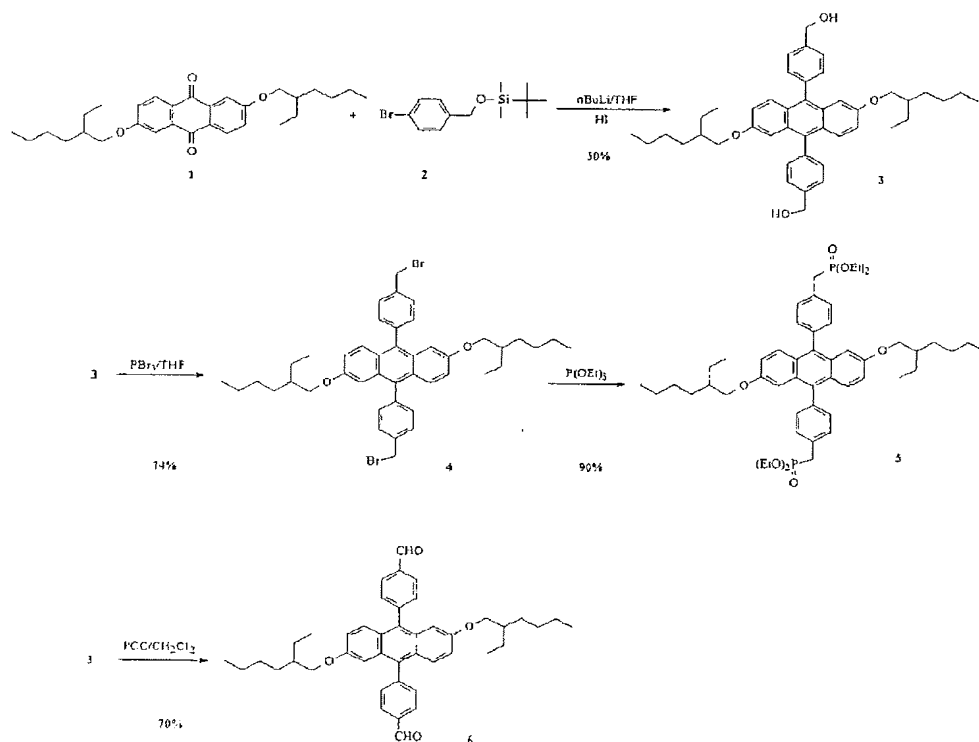
【実施例】本発明とその利点を、以下の具体例によってさらに説明する。

モノマーの合成

本発明に用いられるモノマーは例示にすぎない。使用するモノマーは、得られるポリマーが下記一般式(I)を満たす限り、任意のものでよい。典型的なモノマー及びポリマーの合成をスキーム1～7に示す。

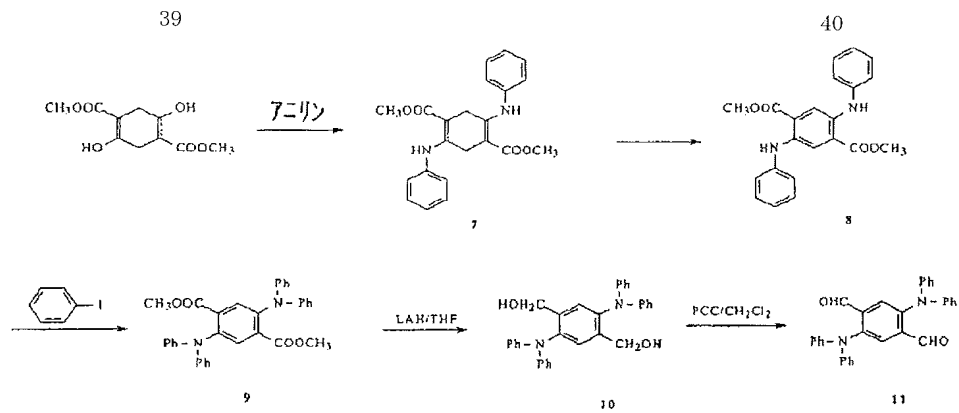
【0025】

【化35】



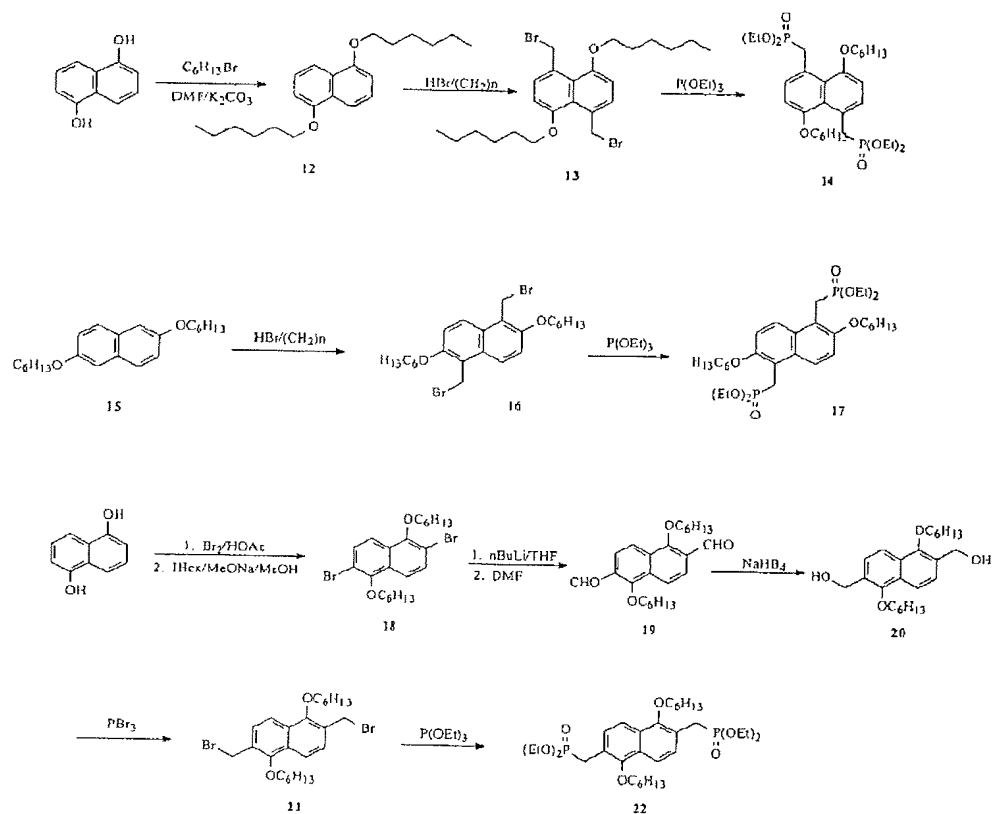
スキーム 1

【化36】



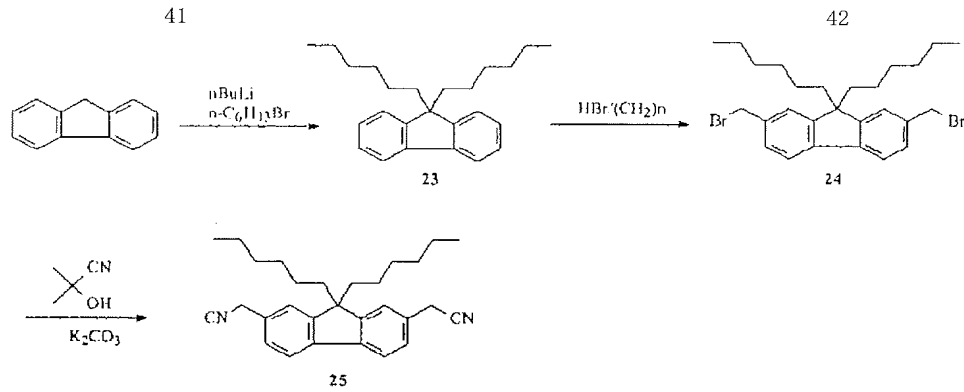
スキーム 2

【化 3 7】

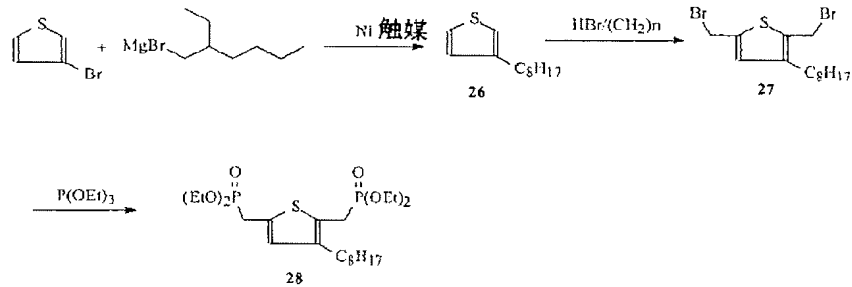


スキーム 3

【化 3 8】

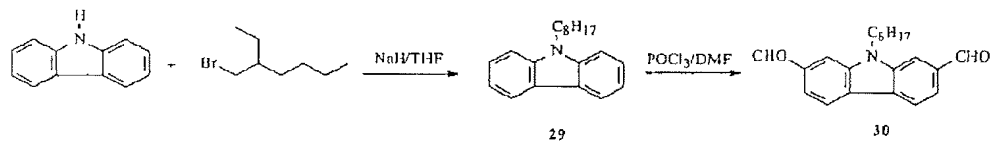


スキーム 4

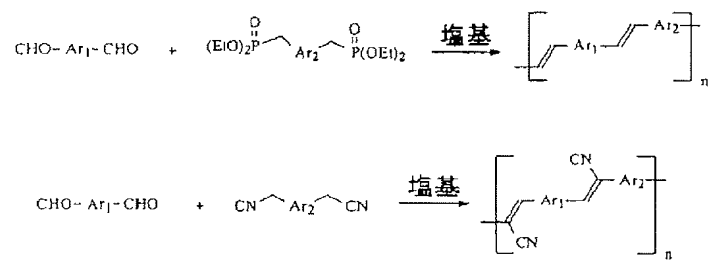


スキーム 5

【化 39】



スキーム 6



スキーム 7

【0026】例1：2，6-ビス（2-エチルヘキシルオキシ）アントラキノ（化合物1）の合成
 2，6-ジヒドロキシアントラキノ（100.0 g、500.42 mol）と2-エチルヘキシルブロミド（165.0 g、0.86 mol）を1 LのDMFに溶かした。この溶液に、無水K₂CO₃（120.0 g、0.87

モル) を添加した。反応を一晩中 90℃ に加熱した。DMF の大部分を除去し、500 mL の水を添加した。反応をエーテルで抽出し (3 × 400 mL)、ブラインで洗浄し (1 × 200 mL)、そして $MgSO_4$ で乾燥さ*

せた。溶媒を除去し、その粗生成物をメタノールから再結晶したところ、黄色い粉末状生成物 125.21 g (収率 65%) が得られた。

【数 1】

1H NMR

($CDCl_3$) δ (ppm): 0.92-0.98 (m, 12H, CH_3), 1.34-1.54 (m, 16H), 1.75-1.81 (m, 2H, $CH(CH_3)$), 4.02 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27. M.p. 49-51 °C; FD-MS: m/z 464 (M^+).

【0027】例 2: 4-ブromo-2-*t*-ブチルジメチルシリルオキシメチルベンゼン (化合物 2) の合成
1 L の丸底フラスコに、4-ブromoベンジルアルコール (100.0 g、0.53 モル)、イミダゾール (91.0 g、1.34 モル)、*t*-ブチルジメチルシリルクロリド (TBDMS-Cl) (96.5 g、0.64 モル) 及び 100 mL の DMF を添加した。反応混合物※

※を窒素下、室温において一晩中攪拌した。反応を水に注ぎ込み、エーテルで 3 回抽出し、有機相を一緒にして水で 3 回洗浄し、そして $MgSO_4$ で乾燥させた。溶媒を除去した後、生成物を明黄色液体として 154.2 g (収率 62%) 得た。

【数 2】

1H

NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.07 (s, 9H), 0.91 (s, 6H), 4.65 (s, 2H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.42 (s, $J = 8.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): -1.71, 21.93, 29.48, 67.89, 124.13, 131.27, 134.82, 144.02; FD-MS: m/z 301 (M^+).

【0028】例 3: 2,6-ビス (2-エチルヘキシルオキシ) -9,10-ジ (4-ヒドロキシメチルフェニル) アントラセン (化合物 3) の合成
化合物 2 (67.2 g、0.22 モル) を 300 mL の無水 THF に溶かし、-78℃ に冷却した。この溶液に、*n*-BuLi (2.5 M ヘキサン溶液、86 mL、0.22 モル) を、温度が -60℃ より低く維持されるようにゆっくりと添加した。添加後、その橙黄色溶液を 30 -78℃ で 1 時間攪拌した。化合物 1 (30.0 g、0.065 モル) を 200 mL の無水 THF に溶かし、上記冷却溶液に滴下した。TLC 分析が反応の完了を示した。反応を徐々に温め、HI 溶液 (57% 水溶液、1 ★

★ 45 g、0.65 モル) をゆっくり添加して反応を停止させると共に TBDMS 基を脱保護した。濃褐色の反応を 10 分間加熱還流させ、そして溶媒の大部分を減圧下で除去した。次いで、反応混合物を塩化メチレンで 3 回抽出した。有機相を一緒にして飽和メタ重亜硫酸溶液、水及びブラインで洗浄し、そして $MgSO_4$ で乾燥させた。粗生成物が褐色の粘性油として得られ、これをシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 20:80 エーテル:ヘキサンを用いて精製した。純粋な生成物が明緑黄色固体として 20.2 g (収率 48%) 得られた。

【数 3】

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.82-

0.89 (m, 12H, CH_3), 1.26-1.43 (m, 16H), 1.60-1.66 (m, 2H), 1.85 (s, br, 2H, OH), 3.72 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.89 (s, 4H, CH_2), 6.84 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.00 (dd, $J_1 = 9.3$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, CH_2), 7.52 (d, $J = 9.7$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, CH_2); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 11.17, 14.03, 23.00, 23.89, 29.08, 30.64, 39.16, 65.37, 70.17, 103.90, 120.07, 126.98, 127.13, 128.07, 129.56, 131.46, 134.74, 138.95, 139.85, 155.71; M.p. 110-112 °C; FD-MS: m/z 646 (M^+).

【0029】例 4: 2,6-ビス (2-エチルヘキシルオキシ) -9,10-ジ (4-ブromoメチルフェニル) アントラセン (化合物 4) の合成
化合物 3 (4.40 g、6.8 ミリモル) を 25 mL の無水 THF に溶かし、0℃ に冷却した。PBr₃ (1.3 mL、17 ミリモル) を滴下した。反応を室温で一晩中攪拌した後、水で停止させ、塩化メチレンで抽出し ☆50

☆た。有機相を一緒にしてブラインで洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥させた。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 15:85 CH_2Cl_2 :ヘキサンを用いて精製したところ、3.90 g の黄色結晶 (収率 74%) が得られた。

【数 4】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH_3), 1.23-1.42 (m, 16H), 1.61-1.69 (m, 2H), 3.71 (d, $J = 5.7$ Hz, OCH_2), 4.67 (s, 4H, Ar-OH), 6.78 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.00 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H), 7.49 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 11.15, 14.06, 23.04, 23.88, 29.03, 30.62, 33.46, 39.06, 70.36, 103.83, 120.29, 126.81, 127.98, 129.27, 129.53, 131.68, 134.40, 136.91, 139.84, 155.80; M.p. 105-107 °C; FD-MS: m/z 772 (M^+).

【0030】例5: 2, 6-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)-9, 10-ジ(4-メチレンジエチルホスフェートフェニル)アントラセン(化合物5)の合成
化合物4 (3.80 g, 4.9ミリモル)とトリエチルホスファイト (95 mL, 29ミリモル)とを50 mL*

*の丸底フラスコに入れて、100 °Cに4時間加熱した。室温まで冷却した後、生成物をヘキサンから再結晶化させたところ、3.94 gのクリーム色の針状微結晶が得られた(収率90%)。

【数5】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.83-0.89 (m, 12H, CH_3), 1.27-1.43 (m, 28H), 1.59-1.66 (m, 2H), 3.34 (d, $J = 41.7$ Hz, 4H, Ar-OH), 3.71 (d, $J = 5.3$ Hz, 4H, OCH_2), 4.08-4.18 (m, P(O)OCH_2 , 8H), 6.84 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.99 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.48 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 4H, Ar-H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 11.21, 14.04, 16.46, 16.54, 23.01, 23.92, 29.14, 30.66, 32.89, 34.72, 39.37, 62.20, 62.29, 70.02, 103.95, 120.00, 127.00, 128.06, 129.56, 129.99, 130.08, 130.71, 130.83, 131.44, 131.47, 134.67, 138.12, 138.17, 155.76; M.p. 94-96 °C; FD-MS: m/z 886 (M^+).

【0031】例6: 2, 6-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)-9, 10-ジ(4-ホルミルフェニル)アントラセン(化合物6)の合成
化合物3 (10.0 g, 0.015モル)を180 mLの塩化メチレンに溶かし、そしてピリジニウムクロクロロメート(PCC) (8.0 g, 0.037モル)を添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を100 mLの水で停止させ、1時間攪拌した。濃褐色の反応混合液※

※物をセライトパッドで濾過し、そして塩化メチレンで3回抽出した。有機相を一緒にして希 HCl 、水及びブラインで洗浄し、そして MgSO_4 で乾燥させた。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に1:1 CH_2Cl_2 :ヘキサンを用いて精製したところ、純粋な生成物が明黄色結晶として7.0 g(収率70%)得られた。

【数6】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH_3), 1.20-1.43 (m, 16H), 1.60-1.68 (m, 2H), 3.70 (d, $J = 5.5$ Hz, OCH_2), 6.73 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 7.04 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, Ar-H), 10.21 (s, 2H, Ar-CHO); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 11.13, 14.02, 22.97, 23.87, 29.07, 30.59, 39.12, 70.22, 103.37, 120.80, 127.59, 129.12, 130.00, 132.03, 134.01, 135.69, 146.38, 156.10, 192.00; M.p. 125-127 °C; FD-MS: m/z 642 (M^+).

【0032】例7: 2, 5-ビス(ジフェニルアミノ)-3, 6-ジヒドロテレフタル酸ジメチル(化合物7)の合成
スクシニロコハク酸ジメチル(DMS, 50 g, 0.22モル)を丸底フラスコに入れた。溶媒としてアニリン(100 mL)を過剰量使用し、反応混合物を100 °Cに2時間加熱したところ、その間に溶液から固形分が析出した。TLC分析(CH_2Cl_2 :ヘキサン/1:★50

★1)によりDMSの存在が示されたので、反応温度を120 °Cに上昇させ、さらに4時間攪拌した。反応を冷却し、EtOHを添加した。生成物を真空濾過で収集した。粗生成物を別のEtOHで洗液がほぼ無色になるまで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、橙色固体82 g(定量的収量)が得られた。

【数7】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

3.39 (s, 4H), 3.65 (s, 6H, COOCH₃), 7.09-7.38 (m, 10H, 芳香族), 10.62 (s, 2H, NH); ¹³C NMR (CDCl₃): 27.65, 50.84, 88.71, 124.63, 124.75, 129.12, 139.35, 156.74, 169.31; M.p. 236-238 °C; FD-MS: m/z 378 (M⁺).

【0033】例8: 2, 5-ビス (ジフェニルアミノ) テレフタル酸ジメチル (化合物8) の合成
化合物7 (80 g, 0.21 mol) をCH₂Cl₂ に溶かして穏やかに加熱したところ、溶液の色が暗赤色になった。TLC (CH₂Cl₂ : ヘキサン / 1 : 1) を用いて反応を監視した。出発原料がすべて消失したら、CH₂Cl₂ をロータリーエバポレータで部分的に除去 *

* し、EtOHで埋め合わせた。CH₂Cl₂ のすべてが除去されたら、赤色固体を熱いうちに真空濾過で収集し、そしてEtOHで洗液がほぼ無色になるまで洗浄した。生成物を集めて炉で乾燥させたところ、73 g の赤色固体 (収率92%) が得られた。

【数8】

¹H

NMR (CDCl₃) δ (ppm): 3.83 (s, 6H, COOCH₃), 7.00-7.34 (m, 10H, 芳香族), 8.00 (s, 2H, 芳香族), 8.56 (s, br, 2H, NH); ¹³C NMR (CDCl₃): 52.20, 118.58, 118.96, 119.71, 122.06, 129.38, 137.71, 141.88, 167.78; M.p. 164-166 °C; FD-MS: m/z 376 (M⁺).

【0034】例9: N, N, N', N' -テトラフェニル2, 5-ジアミノテレフタル酸ジメチル (化合物9) の合成
化合物8 (40 g, 0.11 mol)、ヨードベンゼン (200 mL, 1.79 mol)、K₂CO₃ (20 g, 0.14 mol) 及び銅 (1.4 g, 0.022 mol) を丸底フラスコにN₂ 下で入れた。混合物を185 °Cに24時間加熱した。TLC (CH₂Cl₂ : ヘキサン / ※

※ 1 : 1) で反応の完了が示された。反応を冷却し、CH₂Cl₂ を添加した。濾過してCH₂Cl₂ で洗浄した後、濾液を濃縮し、懸濁液を得た。EtOHを添加して得られた析出物を濾過して集め、EtOHで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、黄色固体45 g (収率80%) が得られた。

【数9】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

3.35 (s, 6H, COOCH₃), 6.96-7.28 (m, 20H, 芳香族), 8.44 (s, 2H, 芳香族); ¹³C NMR (CDCl₃): 51.94, 122.69, 123.00, 129.18, 131.00, 132.47, 142.17, 147.32, 166.76; M.p. 249-251 °C; FD-MS: m/z 528 (M⁺).

【0035】例10: 1, 4-ジヒドロキシメチル-2, 5-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) ベンゼン (化合物10) の合成
還流凝縮器を具備した丸底フラスコにN₂ 下でLiAlH₄ (6.4 g, 0.17 mol) を入れた。そのフラスコに無水THF (400 mL) を装填し、懸濁液を0 °Cに冷却した。化合物9 (40 g, 0.076 mol) を少しずつ60分かけて添加した。混合物を15分間で室温まで温め、その後45分間還流させた。TLC (CH₂Cl₂ : ヘキサン / 1 : 1) で反応の完了が示された。反応を0 °Cに冷却し、水で慎重に停止させた。30分攪拌した後、エーテルを添加した。水層をエーテルで4回抽出した。有機相を一緒にしてNa₂SO₄ で乾燥させ、そして濃縮したところ褐色固体が得られた。この固体をトルエンから再結晶化させたところ、黄色固体34 g (収率95%) が得られた。AA8790-138; 4.36 (s, 4H, ベンジリック), 7.00-7.50 (m, 22H, 芳香族); M.p. 208-210 °C; FD-MS: m/z 472 (M⁺)

★【0036】例11: 2, 5-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) テレフタルジカルボキシアルデヒド (化合物11) の合成

ピリジニウムクロクロメート (PCC, 30 g, 0.064 mol) と無水CH₂Cl₂ (350 mL) をN₂ 下のフラスコに入れた。化合物10を少しずつ添加したところ、その間に混合物が黒色になった。TLC (CH₂Cl₂ : ヘキサン / 1 : 1) は、90分後に出発原料の消失を示し、その間に新規の赤色スポットが出現した。反応混合物の全体をガラス濾過器のセライトパッドで濾過した。濾過器をCH₂Cl₂ で洗液がほぼ無色になるまで十分に洗浄した。濾液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂ : ヘキサン / 1 : 1) で精製した。カラムの純粋画分を濃縮した後、ヘキサンを添加し、そして生成物を真空濾過で集めて別のヘキサンで洗浄した。生成物を炉で乾燥させたところ、暗赤色の結晶性固体21.5 g (収率72%) が得られた。

【数10】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.01-7.06 (m, 12H), 7.24-7.29 (m, 8H), 7.61 (s, 2H), 10.13 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 123.13, 123.53, 129.10, 129.80, 136.49, 146.49, 148.34, 189.51; M.p. 260-262 °C; FD-MS: m/z 468 (M^+).

【0037】例12: 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物12) の合成

500 mL の丸底フラスコに 1, 5-ジヒドロキシナフタレン (15.0 g, 0.094 モル)、炭酸カリウム (27.2 g, 0.2 モル)、臭化 n -ヘキシル (32.5 g, 0.2 モル) 及び 200 mL の DMF を添加*

した。反応を一晩中 90 °C に加熱し、室温に冷却し、そして 700 mL の水に注ぎ込んだ。暗褐色の析出物を濾過し、メタノールで洗浄した。粗生成物をメタノールで還流し、次いで濾過したところ、明緑色の固体 25.2 g (収率 80%) が得られた。

【数11】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 8H), 1.52-1.57 (m, 4H), 1.85-1.92 (m, 4H), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz); M.p. 92-93 °C.

【0038】例13: 1, 5-ビス (ブロモメチル) -4, 8-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物13) の合成

化合物12 (10.0 g, 0.030 モル) とパラホルムアルデヒド (1.92 g, 0.064 モル) を 10 mL の酢酸と HBr 酢酸溶液 (33% 酢酸溶液、12.3 mL、0.064 モル) とに溶かした。反応を 50 °C に 5 時間加熱して室温に冷却した。緑がかった析出物を濾過し、水、メタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物をヘキサンから再結晶化したところ、オフホワイト色の針状結晶 14.7 g (収率 94%) が得られた。

※ mL、0.064 モル) とに溶かした。反応を 50 °C に 5 時間加熱して室温に冷却した。緑がかった析出物を濾過し、水、メタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物をヘキサンから再結晶化したところ、オフホワイト色の針状結晶 14.7 g (収率 94%) が得られた。

【数12】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.51-1.57 (m, 4H), 1.99-2.09 (m, 4H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.31 (s, 4H), 6.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 2H); M.p. 105-107 °C.

【0039】例14: 4, 8-ビスヘキシルオキシ-1, 5-ビス (メチレンジエチルホスフェート) ナフタレン (化合物14) の合成

50 mL の丸底フラスコに化合物13 (9.0 g, 0.017 モル) とトリエチルホスファイト (7.5 mL, 0.044 モル) を添加した。混合物を 100 °C に 4 時間加熱した後、室温に冷却した。粗生成物をシリカゲル★

★のカラムクロマトグラフィーで溶離液に 10:90 アセトン:塩化メチレンを用いて精製したところ明褐色の固体が得られ、これをヘキサンから再結晶化して純粋生成物をオフホワイト色の針状結晶として 6.5 g (収率 59%) 得た。

【数13】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.8 Hz), 1.08 (t, J = 7.1 Hz), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.47-1.54 (m, 4H), 1.95-2.05 (m, 4H), 3.75-3.91 (m, 8H), 4.06-4.14 (d と t 重複, 8H, CH_2 及び OCH_2), 4.14 (s, 4H), 6.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.94, 16.23, 16.31, 22.52, 25.94, 28.84, 31.60, 33.92, 35.76, 61.34, 61.43, 68.84, 106.28, 106.29, 119.77, 119.92, 130.14, 130.24, 156.04; M.p. 80-82 °C; FD-MS: m/z 628 (M^+).

【0040】例15: 2, 6-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物15) の合成

2, 6-ジヒドロキシナフタレン (30.0 g, 0.19 モル) と臭化 n -ヘキシル (97.5 g, 0.59 モル) とを、400 mL の DMF 中、炭酸カリウム (81.6 g, 0.59 モル) の存在下、90 °C で一晩中反☆

☆応させた。反応を 700 mL の水に注ぎ込み、析出物を濾過し、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物をメタノールから再結晶化したところ、明灰色の固体 41.3 g (収率 67%) が得られた。

【数14】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.32-1.40 (m, 8H), 1.44-1.54 (m, 4H), 1.77-2.86 (m, 4H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.06-7.12 (m, 4H), 7.60 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H); M.p. 78-79 °C.

【0041】例16: 1, 5-ビス(ブロモメチル)-2, 6-ビス(ヘキシルオキシ)ナフタレン(化合物16)の合成
化合物15 (9.0 g, 0.030 mol) とパラホルムアルデヒド (1.87 g, 0.062 mol) を40 mL の酢酸とHBr酢酸溶液(30%酢酸溶液、12.4 mL)

と0.062 mol) とに溶かした。反応を50 °Cに5時間加熱した後、室温に冷却した。粗生成物をヘキサンから再結晶化し、オフホワイト色の針状結晶9.0 g (収率58%) を得た。

【数15】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 1.37-1.42 (m, 8H), 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.93 (m, 4H), 4.18 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 5.07 (s, 4H), 7.35 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H); M.p. 110-112 °C.

【0042】例17: 2, 6-ビス(ヘキシルオキシ)-1, 5-ビス(メチレンジエチルホスフェート)ナフタレン(化合物17)の合成
50 mL の丸底フラスコに化合物16 (8.0 g, 0.16 mol) とトリエチルホスファイト(13 mL, 0.078 mol) を添加した。混合物を100 °Cに4時間加熱した。過剰分のトリエチルホスファイトを留去した。※

※粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に10:90アセトン:塩化メチレンを用いて精製したところ、明橙色の固体が得られ、これをヘキサンから再結晶化させてオフホワイト色の針状結晶5.0 g (収率51%) を得た。

【数16】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.34-1.53 (m, 12H), 1.79-1.89 (m, 4H), 3.71 (d, $J = 22.0$ Hz, 2H), 3.91-3.96 (m, 8H), 4.10 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.28 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 13.99, 16.25, 16.33, 22.60, 25.78, 29.68, 31.64, 61.75, 61.84, 69.41, 113.73, 113.88, 114.66, 114.70, 125.12, 125.20, 128.78, 152.81; M.p. 101-102 °C; FD-MS: m/z 628 (M^+).

【0043】例18: 2, 6-ジブプロモ-1, 5-ビス(ヘキシルオキシ)ナフタレン(化合物18)の合成
1, 5-ジヒドロキシナフタレン(20.0 g, 0.125 mol) を400 mL の酢酸に溶かし、0 °Cに冷却した。この溶液に臭素(40.1 g, 0.250 mol) を滴下した。滴下後1時間、反応を室温で攪拌し、そして氷浴で冷却した。結晶を濾過して集め、水で洗浄し、乾燥したところ、明灰色の固体状2, 6-ジブプロモ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン36.1 g (収率90%) が得られた。生成物(36.0 g, 0.114 mol) ★

★を、320 mL のメタノール中、ナトリウムメトキシド(13.0 g, 0.24 mol) 及びヨードヘキサン(50.0 g, 0.24 mol) と混合した。混合物を一晩中還流した後、室温に冷却した。暗色固体を集め、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥した。粗生成物を塩化メチレンに溶かしてシリカゲルの短パッドを通して暗色の極性不純物を除去した。その後、生成物をメタノールから再結晶化して白色のフレーク状結晶25.5 g (収率60%) を得た。

【数17】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.55-1.60 (m, 4H), 1.88-1.98 (m, 4H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.03, 148.04, 152.86; M.p. 41-43 °C; FD-MS: m/z 486 (M^+).

【0044】例19: 1, 6-ビス(ヘキシルオキシ)ナフタレン-2, 6-ジカルボキシアリデヒド(化合物19)の合成
化合物18 (13.0 g, 0.027 mol) を110 mL の無水THFに溶かし、乾燥窒素下で-78 °Cに冷却した。この溶液に、nBuLi溶液(2.5 Mヘキサン

溶液、32 mL, 0.080 mol) を温度が-60 °Cよりも低く維持されるようにゆっくりとシリンジから添加した。添加後、溶液を-78 °Cで1時間攪拌した。無水DMF (17 mL, 0.21 mol) をシリンジから添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を水で停止させ、エーテルで抽出した(3×100 mL)。有機相を

ブラインで洗浄し、そして MgSO_4 で乾燥した。溶媒 * 得た。

を除去した後、粗生成物をヘキサンから再結晶化して 【数 18】

6.72 g の生成物 (収率 65%) を明黄色粉末として*

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.37-1.42 (m, 8H, 7Hキル), 1.55-1.60 (m, 4H, 7Hキル), 1.95-2.00 (m, 4H, 7Hキル), 4.15 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, ナフ), 7.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, ナフ), 10.60 (s, 2H, CHO); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51; M.p. 50-52 °C; FD-MS: m/z 384 (M^+).

【0045】例 20: 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) -2, 6-ビス (ヒドロキシメチル) ナフタレン (化合物 20) の合成

30 mL のメタノールと 20 mL の塩化メチレンに 0 °C で水素化ホウ素ナトリウム (1.90 g、50 ミリモル) を添加した。混合物を 10 分間攪拌し、そしてジアルデヒド化合物 19 (3.25 g、8.4 ミリモル) を 10 mL の塩化メチレンに溶かしたものを添加漏斗から※

※ ゆっくりと添加した。反応を室温で一晩中攪拌した後、30 mL の 1 M KOH で停止させ、30 分攪拌した。反応を塩化メチレンで 3 回抽出し、水で洗浄し、そして MgSO_4 で乾燥した。粗生成物はオフホワイト色の固体であり、次の段階で使用するのに十分な純度であった。収量は 2.91 g (収率 88%) であった。

【数 19】

$^1\text{H NMR}$

(CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.37-1.42 (m, 8H, 7Hキル), 1.51-1.58 (m, 4H, 7Hキル), 1.87-1.97 (m, 4H, 7Hキル), 2.19 (s, br, 2H, OH), 4.00 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, OCH_2), 4.88 (s, 4H, ベンジリカ), 7.50 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ナフ), 7.84 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ナフ).

【0046】例 21: 2, 6-ビス (プロモメチル) -1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) ナフタレン (化合物 21) の合成

ジアルコール化合物 20 (2.90 g、7.5 ミリモル) を 15 mL の無水 THF に溶かして 0 °C に冷却した。この溶液に、 PBr_3 (1.7 mL、18 ミリモル) を 5 mL の THF に溶かして添加した。反応を室温★

★で一晩中攪拌し、水で停止させ、そしてエーテルで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 5:95 エーテル:ヘキサンを用いて精製したところ、明黄色結晶 2.61 g (収率 68%) が得られた。

【数 20】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

0.94 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.39-1.44 (m, 8H, 7Hキル), 1.55-1.62 (m, 4H, 7Hキル), 1.92-2.01 (m, 4H, 7Hキル), 4.10 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, OCH_2), 4.73 (s, ベンジリカ , 4H), 7.49 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ナフ), 7.84 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, ナフ). M.p. 58-60 °C.

【0047】例 22: 1, 5-ビス (ヘキシルオキシ) -2, 6-ビス (メチレンジエチルホスフェート) ナフタレン (化合物 22) の合成

ジプロモ化合物 21 (2.50 g、4.9 ミリモル) とトリエチルホスファイト (2 mL、12 ミリモル) を混合して 100 °C に 4 時間加熱した。粗生成物をヘキサン☆

☆から再結晶化して白色結晶を得、さらにその母液をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 20:80 アセトン:ヘキサンを用いて精製した。全体収量は 2.34 g (収率 76%) であった。

【数 21】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.94 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H, CH_3), 1.38-1.43 (m, 8H, CH_2), 1.53-1.63 (m, 4H, CH_2), 1.88-1.98 (m, 4H, CH_2), 3.39 (d, $J = 21.7$ Hz, 4H, OCH_2), 3.99-4.12 (m, 8H, POCH_2), 7.55 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H), 7.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.98, 16.28, 16.35, 22.59, 25.77, 26.14, 27.99, 30.40, 31.72, 61.97, 62.06, 75.09, 118.14, 120.62, 120.72, 128.30, 128.30, 129.12, 153.51, 153.53, 153.64; M.p. 48-50 °C; FD-MS: m/z 628 (M^+).

【0048】例23: 9, 9'-ジヘキシルフルオレン (化合物23) の合成

フルオレン (23.0 g, 0.14 mol) を 200 mL の無水 THF に溶かして -78 °C に冷却した。この溶液に $n\text{-BuLi}$ (2.5 M ヘキサン溶液、65 mL、0.16 mol) を添加し、その赤色溶液を低温で 1 時間攪拌した。この溶液に、臭化 n -ヘキシル (27.4 g, 0.17 mol) を 20 mL の THF に溶かして添加した。反応を低温で 2 時間攪拌し、そしてまた $n\text{-BuLi}$

(2.5 M ヘキサン溶液、65 mL、0.16 mol) を再度添加して反応を 1 時間攪拌した。その後、臭化 n -ヘキシル (27.4 g, 0.17 mol) を添加して反応を一晩中攪拌しておいた。緑色の反応を水で停止させ、黄色溶液をエーテルで抽出した。有機相と一緒にして MgSO_4 で乾燥した。粗生成物を減圧蒸留で精製したところ、純粋生成物 42.3 g (収率 93%) が透明な粘性油として得られた。

【数22】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.57-0.66 (m, 4H), 0.75 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H), 0.86-0.90 (m, 4H), 1.02-1.11 (m, 8H), 1.91-1.97 (m, 4H), 7.28-7.34 (m, 6H), 7.67-7.69 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.97, 22.57, 23.74, 29.73, 31.50, 40.42, 55.02, 119.62, 122.83, 126.67, 126.96, 141.13, 150.69.

【0049】例24: 2, 7-ビス (ブロモメチル) -9, 9'-ジ (ヘキシル) フルオレン (化合物24) の合成

化合物23 (15.0 g, 0.045 mol) とパラホルムアルデヒド (13.5 g, 0.45 mol) を 90 mL の 30% HBr 酢酸溶液に溶かした。反応を 70 °C で※

※晩中攪拌した。その混合物を 200 mL の水に注ぎ込み、塩化メチレンで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液にヘキサンを用いて精製し、11.2 g の淡黄色粘性油を得た。

【数23】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H), 1.03-1.11 (m, 12H), 1.92-1.98 (m, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.32-7.35 (m, 4H), 7.61 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.96, 22.45, 23.65, 29.51, 31.34, 34.32, 40.07, 55.14, 120.02, 123.66, 127.98, 136.91, 140.74, 151.66.

【0050】例25: 2, 7-ビス (シアノメチル) -9, 9'-ジ (ヘキシル) フルオレン (化合物25) の合成

化合物24 (6.85 g, 0.013 mol) を 50 mL のアセトニトリルに溶かした。この溶液に炭酸カリウム (4.55 g, 0.033 mol)、ジメチルシアノヒドリン (3.0 mL、0.033 mol) 及び 0.15 g の★40

★クラウン-18-6 を添加した。反応を室温で一晩中攪拌した。反応を水で希釈し、エーテルで抽出した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に 10:90 酢酸エチル:ヘキサンを用いて精製し、純粋生成物を白色結晶として 2.8 g (収率 51%) 得た。

【数24】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H), 1.05-1.15 (m, 12H), 1.93-1.99 (m, 4H), 3.84 (s, 4H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.68 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.96, 22.54, 23.73, 23.91, 29.58, 31.46, 40.23, 55.46, 120.43, 122.42, 126.81, 128.93, 140.32, 151.97; M.p. 70-72 °C; FD-MS: m/z 412 (M^+).

【0051】例26: 3-(2-エチルヘキシル) チオフェン (化合物26) の合成

三口丸底フラスコに乾燥したマグネシウム屑 (10.2 g, 0.42 mol) と 40 mL の無水 THF を入れた。50

ヨウ素結晶を添加して Grignard 反応を開始させた。次いで、臭化 2-エチルヘキシル (79.0 g, 0.41 mol) を 100 mL の無水 THF に溶かしてマグネシウム屑に滴下した。滴下後、反応を 1 時間加熱還流させ、そ

の後室温に冷却し、そして100 mLのTHFで希釈した。別のフラスコに、3-ブロモチオフェン(50.0 g、0.31モル)、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニックル(1.7 g、0.003モル)及び100 mLのTHFを添加して、氷浴で冷却した。上記Grignard試薬を上記溶液にカニューレから添加した。室温で一晩中撹拌した後、反応を2N *

* HClで停止させ、エチルエーテルで抽出した。有機相を一緒にしてブラインで洗浄し、MgSO₄で乾燥した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液にヘキサンを用いて精製したところ、27.5 gの純粋生成物が明黄色液体として得られた(収率46%)。

【数25】

¹H NMR (CDCl₃) δ

(ppm): 0.84-0.89 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.57 (m, 1H), 2.56 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 6.87-6.90 (m, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 10.86, 14.12, 23.05, 25.70, 28.95, 32.58, 34, 40.46, 120.64, 124.79, 128.80, 141.93; FD-MS: m/z 196 (M⁺).

【0052】例27: 2,5-ビス(プロモメチル)-3-(2-エチルヘキシル)チオフェン(化合物27)の合成
化合物26(7.0 g、0.036モル)とパラホルムアルデヒド(2.57 g、0.086モル)を3 mLの酢酸及びHBr溶液(30%酢酸溶液、0.088モル、18 mL)に溶かした。反応を窒素下、室温で一晩※20

※中撹拌した。反応を200 mLのエチルエーテルで希釈し、水、飽和NaHCO₃溶液及びブラインで洗浄した。溶媒を除去した後、9.6 gの明褐色油状物が得られた(収率70%)。これはほぼ純粋であったため、さらに精製することなく次の段階で使用した。

【数26】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.84-

0.91 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.61 (m, 1H), 2.45 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.63 (s, 4H), 6.81 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃): 10.89, 14.09, 23.01, 25.33, 25.89, 26.66, 28.90, 32.73, 40.25, 130.49, 135.51, 140.00, 141.96; FD-MS: m/z 380 (M⁺).

【0053】例28: 2,5-ビス(メチレンジエチルホスフェート)-3-(2-エチルヘキシル)チオフェン(化合物28)の合成
化合物27(9.6 g、0.025モル)とトリエチルホスファイト(10.8 mL、0.063モル)を100 mLの丸底フラスコに入れて100°Cに4時間加熱★

★た。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に25:75アセトン:ヘキサンを用いて精製したところ、明黄色油状物9.0 g(収率72%)が得られた。

【数27】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.89 (m, 6H), 1.25-1.31 (m, 20H), 1.47-

1.55 (m, 1H), 2.42 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 3.19-3.29 (m, 4H), 4.01-4.11 (m, 8H), 6.70 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃): 10.90, 14.10, 16.38, 16.45, 16.46, 23.08, 25.70, 28.98, 32.66, 32.69, 32.70, 40.48, 40.48, 125.63, 129.37, 129.47, 139.91; FD-MS: m/z 496 (M⁺).

【0054】例29: N-(2-エチルヘキシル)カルバゾール(化合物29)の合成
三口フラスコに300 mLの無水THFとNaH(6.0 g、0.25モル)を添加した。この懸濁液にカルバゾール(33.4 g、0.2モル)を加えた。反応を50°Cに15分間加熱した後、室温まで冷却した。臭化2-エチルヘキシル(48.3 g、0.25モル)を50 mLのTHFに溶かして反応にゆっくり添加した。反応☆

☆を一晩中加熱還流させ、そして室温に冷却した。溶媒の大部分を減圧下で除去し、その残留物に300 mLの水を加えた。その混合物を塩化メチレンで抽出し、有機相を一緒にしてMgSO₄で乾燥した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に7:93/酢酸エチル:ヘキサンを用いて精製したところ、明黄色の粘性油46.0 g(収率82%)が得られた。

【数28】

NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.90 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.36 (m, 8H), 2.00-2.09 (m, 1H), 4.11 (dd, J₁ = 7.7 Hz, J₂ = 1.9 Hz, 2H), 7.17-7.45 (m, 6H), 8.07 (d, J = 7.8 Hz, 2H).

【0055】例30：N-（2-エチルヘキシル）-3,6-ジホルミルカルバゾール（化合物30）の合成
1 Lの丸底フラスコに215 mLの無水DMFと110 mLのジクロロエタンを入れ、その溶液を0℃に冷却した。この溶液にオキシ塩化リン（128 mL、1.4モル）をゆっくり添加した。その混合物を室温で1時間攪拌してから0℃に冷却した。化合物29（20.0 g、0.072モル）を30 mLのジクロロエタンに溶かし、上記混合物に添加した。反応を一晩中90℃に加熱*

*し、室温に冷却し、2 Lの水に注ぎ込み、そして塩化メチレンで抽出した。有機相を一緒にし、水、飽和NaHCO₃溶液及びブラインで洗浄し、そしてMgSO₄で乾燥した。粗生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで溶離液に10：90／酢酸エチル：ヘキサンを用いて精製したところ、オフホワイト色の固形分として純粋な生成物が得られた。

【数29】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.87 (m, 6H, CH₃), 1.26-1.43 (m, 8H), 2.03-2.10 (m, 1H), 4.27 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.68 (s, 2H), 10.14 (s, 2H). M.p. 109-111 °C.

【0056】ポリマーの合成

例31：Horner-Emmons反応の一般手順

等モル量のジカルボキシアリデヒドモノマーとジホスフェートモノマーとを窒素下の無水THFに溶解した。この溶液に2.5当量のNaHを添加した。反応を窒素下、室温で一晩中攪拌した。少量のベンズアルデヒドを添加してホスフェート末端基を末端封鎖した。ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、クロロホルムに再溶解させ、そしてメタノールから2回析出させた。得られたポリマーを45℃で一晩かけて真空乾燥した。

【0057】例32：Knoevenagel反応の一般手順

等モル量のジカルボキシアリデヒドモノマーとジシアノモノマーとを窒素下の無水THFとt-ブチルアルコールの1：1混合溶媒に溶解した。この溶液に触媒量のカリウムt-ブトキシドを添加した。反応を窒素下、室温で一晩中攪拌した。ポリマーをメタノール中で析出させ、濾過し、クロロホルムに再溶解させ、そしてメタノールから2回析出させた。得られたポリマーを45℃で一晩かけて真空乾燥した。

【0058】ELデバイスの製造及び性能

例33

本発明の要件を満たすELデバイスを以下のように構築した。有機EL媒体は単層のポリマー薄膜を有する。

a) インジウム錫酸化物（ITO）を被覆したガラス基板を、市販の洗剤中で超音波処理し、脱イオン水でリン※

※し、トルエン蒸気で脱脂処理し、そして紫外線とオゾンに2～3分間暴露した。

b) ポリマーのトルエン溶液を2 μmのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液をITO上に回転速度を制御しながらスピニングした。ポリマー薄膜の厚さを500～700オングストロームとした。

c) 当該ポリマー薄膜の上に、MgとAgを原子比10：1で含む厚さ2000オングストロームのカソード層を付着させた。

【0059】上記序列によりELデバイスの付着を完了した。次いで、デバイスを、周囲環境から保護するため、ドライグローブボックスにおいて気密封止した。表1に、本発明により製造したポリマーの特性をまとめる。合成したポリマーは高いT_g及びT_dを示す。希釈溶液から吸収及び発光スペクトルを得、ポリマーの固体薄膜からフォトルミネセンス（PL）を得、そしてITO／ポリマー／Mg：Ag系ELデバイスからELスペクトルを得た。ELデバイスの製作は例33に説明した。図4及び図5に、ポリマー17及び70の吸収、発光、PL及びELスペクトルをそれぞれ示す。図6に、ポリマー17のELデバイスの電圧—電流特性を示す。

【0060】表1：例に従うポリマーの特性

【表1】

61

62

ポリマー	M_n^a	T_g (°C)	T_d (°C)	吸収 (λ_{max} nm) ^b	発光 (λ_{max} nm) ^b	EL (λ_{max} nm)
75	17400	NO	389	434	486	500
17	4270	80	331	361	470	480
10	33900	NO ^c	345	406	493	ND ^d
21	11200	114	356	403	476	500
70	9630	NO	397	371	486	500
3	39800	NO	391	441	485	ND
15	20600	NO	391	373	488	ND
119	8190	149	392	361	472	ND
45	9740	91	344	429	476	500
111	8160	188	390	437	577	ND
77	184000	175	390	430	530	572
114	79800	128	388	409	497	540
91	15100	119	393	374	508	620

【0061】a:重量平均分子量（トリクロロベンゼン中ポリスチレン標品を用いたサイズ排除クロマトグラフィーで測定）

b:溶液中で測定

c:認められない

d:測定なし

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリマーを使用することができる二層型ELデバイスの横断面図である。

【図2】本発明によるポリマーを使用することができる二層型ELデバイスの改良型の横断面図である。

【図3】本発明によるポリマーを使用することができる単層型ELデバイスの横断面図である。

【図4】ポリマー17の吸収、発光及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー17から製造した単層型ELデバイスの電界発光スペクトルを示す。

【図5】ポリマー70の吸収、発光及びフォトルミネセンススペクトル並びにポリマー70から製造した単層型ELデバイスの電界発光スペクトルを示す。

【図6】ポリマー17から製造した単層型ELデバイス*

*の電圧-電流密度及び発光特性を示す。

【符号の説明】

10…基板

20…アノード層

30…正孔輸送層

40…電子輸送層

50…EL媒体

60…カソード

100…基板

200…アノード

300…正孔輸送層

400…発光層

500…電子輸送層

600…EL媒体

700…カソード

1000…基板

2000…アノード

3000…発光層

4000…カソード

【図1】

【図2】

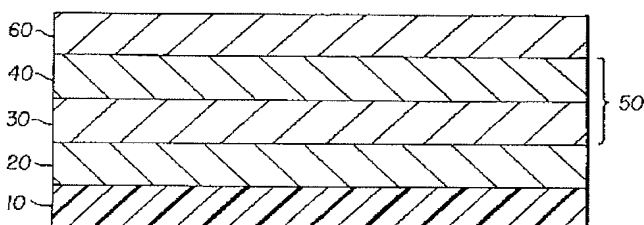


図
一

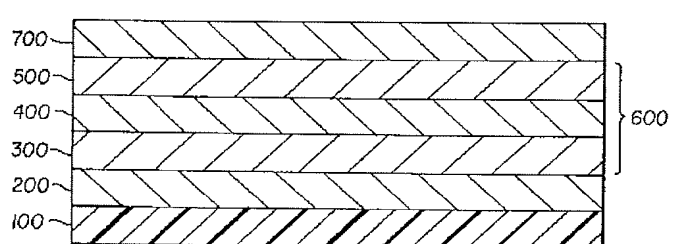
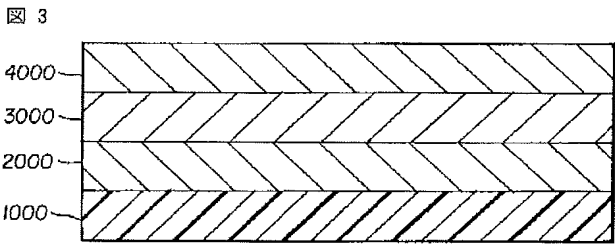
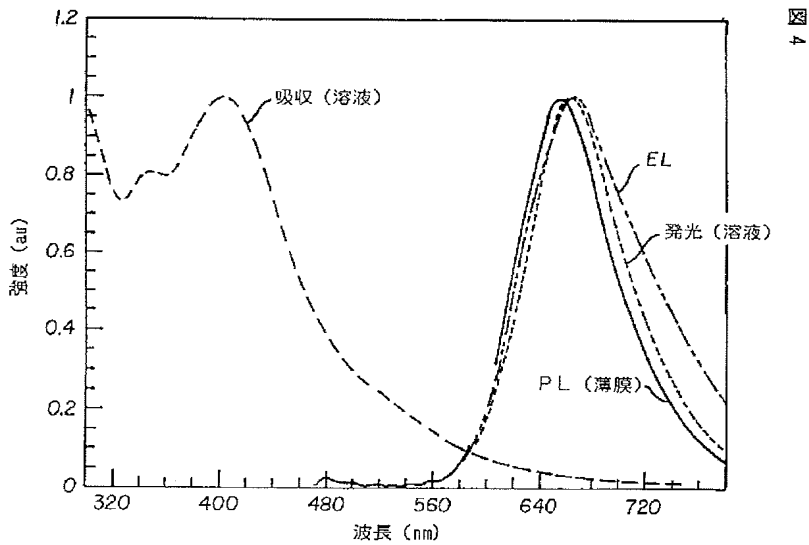


図
二

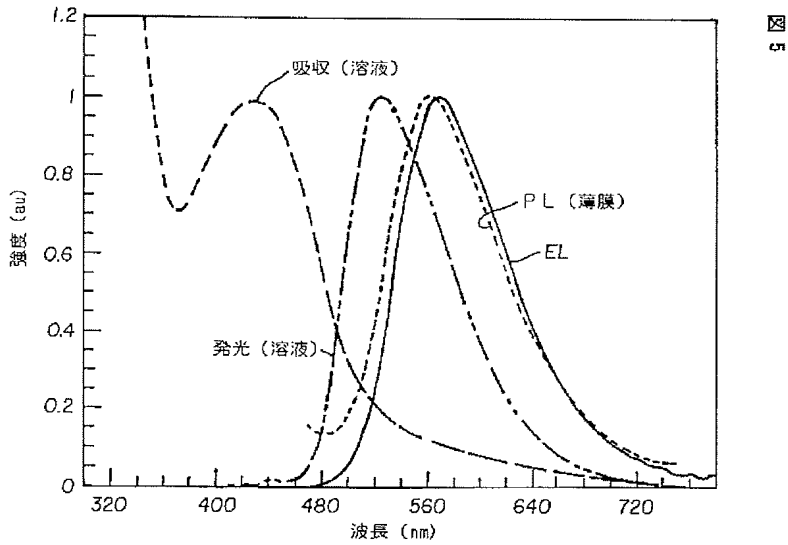
【図 3】



【図 4】

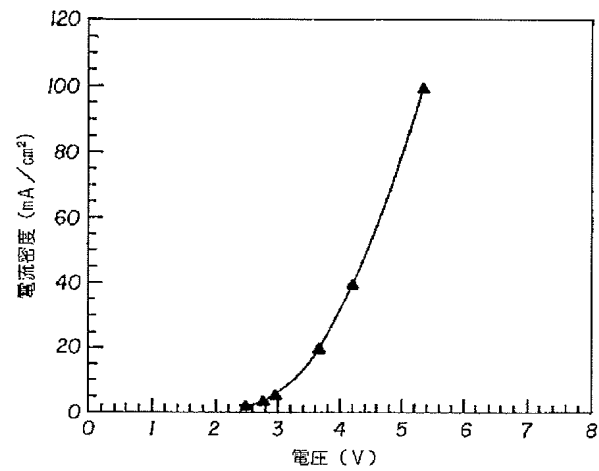


【図 5】



【図 6】

図 6



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 CA01 CB01 DA00
DB03 EB00 FA01
4J033 GA01 GA11 GA12

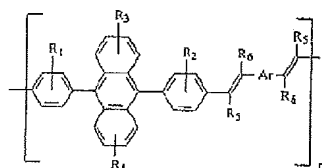
【外国語明細書】

1. Title of Invention

Electroluminescent Device

2. Claims

1. An electroluminescent device comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material includes diphenylanthracene-based conjugated polymer of the following formula:

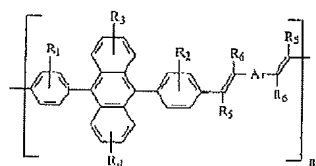


wherein:

substituents R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are each individually hydrogen, or alkyl or alkoxy of from 1 to 24 carbon atoms; aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons; and R_5 and R_6 are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group and Ar is an aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons.

2. The electroluminescent device of claim 1 wherein Ar includes more than one Ar group.

3
9. An electroluminescent device comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material being doped with one or more fluorescent dyes or other light-emitting materials, the polymer luminescent material including diphenylanthracene-based conjugated polymer of the following formula:



wherein:

substituents R₁, R₂, R₃, and R₄ are each individually hydrogen, or alkyl or alkoxy of from 1 to 24 carbon atoms; aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons; and R₅ and R₆ are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group and Ar is an aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons.

3. Detailed Description of Invention

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to electroluminescent (EL) devices which have effective polymer luminescent materials.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Electroluminescent (EL) devices are opto-electronic devices where light emission is produced in response to an electrical current through the device. The term light emitting diode (LED) is commonly used to describe an EL device where the current-voltage behavior is non-linear, meaning that the current through the EL device is dependent on the polarity of the voltage applied to the EL device. Organic materials including both polymers and small molecules have been used to fabricate LEDs. Polymers exhibit a number of attractive properties for the understanding of physical processes in organic electroluminescence as well as their practical use for low cost, full color flat panel displays and other emissive devices. Organic polymers generally offer significant processing advantages over small molecules especially for large area EL display because polymers films can be easily produced by casting from solution.

Conjugated polymers are a class of polymers that possess an extended π -bond network along polymer main chain. Their electronic states can delocalize caused by the effect of the electron-lattice and electron-electron interactions. Conjugated polymers such as poly(phenylvinylene) (PPV) were first introduced as EL materials by Burroughes et al in 1990 (Burroughes, J. H. *Nature* 1990, 347, 539-41). To improve the polymer solubility, dialkoxy-substituted PPV such as poly(2,5-dialkoxy-p-phenylenevinylene) and MEH-PPV, poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexoxyl)-p-phenylenevinylene] have been developed. EL efficiency has been improved by balanced electron-hole injection and recombination of the charge carriers. Other conjugated polymers such as polydialkylfluorene (PF) (Ohmori, Y. et al *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 1991, 20, L1941-L1943), poly(p-

phenylene) (PPP) (Grem, G. et al *Adv. Mater.* 1992, 4, 36-7), and poly(thiophene) have also been studied.

The light-emitting layer of an EL device includes a highly luminescent material where electroluminescence is produced as a result of electron-hole pair recombination in this region. In order to achieve efficient light output the efficient and highly fluorescent materials are required. 9,10-Diaryl substituted anthracenes are well known for their high fluorescent efficiency. The highly efficient light output and high operational stability of EL devices have been disclosed in commonly assigned U.S. Patent Nos. 5,935,721 and 5,972,247 by using substituted anthracenes as light-emitting materials.

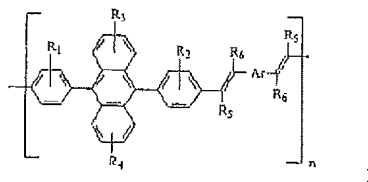
SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide luminescent polymeric materials useful for polymer EL devices.

It is a further object of the present invention to provide various energy bandgap luminescent polymers which emit broad range of color.

A new class of anthracene-based polymers has been discovered for use in electroluminescent devices.

These objects are achieved in an electroluminescent device comprises an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material includes diphenylanthracene-based conjugated polymer of the following formula:



wherein:

substituents R₁, R₂, R₃, and R₄ are each individually hydrogen, or alkyl or alkoxy of from 1 to 24 carbon atoms; aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons; and

R₅ and R₆ are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group and Ar is an aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 illustrates in cross-section a bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 2 illustrates a cross-section of a modified bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 3 illustrates a cross-section of a single-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 4 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 17 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 17;

FIG. 5 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 70 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 70; and

FIG. 6 illustrates the voltage-current density and luminance characteristics of a single-layer EL device fabricated from polymer 17.

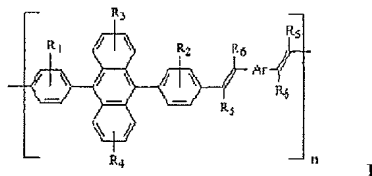
DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides light emitting polymers containing diphenylanthracene with good solubility and thermal stability as shown in formula I. The rigid chromophore in the polymer main chain increases the rigidity of the polymer backbone and improves thermal properties. Polymers containing such chromophore are highly fluorescent and efficient light emitting materials. Incorporation of the Ar group has the following features:

- 1) to further improve solubility of the polymer;
- 2) to achieve balanced electron-hole injection and recombination of the charge carriers;

- 3) to improve electron or hole transporting ability; and
- 4) to tune the emissive color of the polymer.

The polymer shown in formula I is a homopolymer or a copolymer containing a diphenylanthracene unit.



wherein:

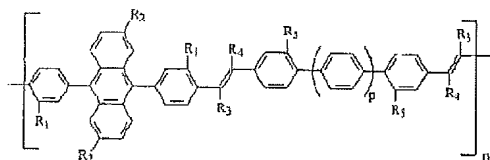
substituents R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are each individually hydrogen, or alkyl or alkoxy of from 1 to 24 carbon atoms; aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons; and R_5 and R_6 are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group and Ar is an aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons.

More specifically, R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 , can represent hydrogen, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tbutyl, pentyl, hexyl, ethylhexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, cyclohexyl, cyclopentyl, methoxy, ethoxy, butoxy, hexyloxy, ethylhexyloxy, methoxyethoxyethyl, methoxyethyloxyethoxyethyl, phenyl, tolyl, naphthyl, xylene, anthracene, phenanthrene, phenylmethylnephenyl, benzyl, phenoxy, pyridyl, thiophenyl. Preferably, R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are hydrogen, t-butyl, phenyl, 2-ethylhexyloxy, or 4-methoxyphenyl, and R_5 and R_6 are hydrogen, or a cyano group.

Ar is an aryl or a substituted aryl having 6 to 40 carbon atoms which includes phenyl, biphenyl, naphthyl, anthracene, fluorene, phenanthrene, spirophenyl, perylene, or pyrene groups;

Or Ar is a heteroaryl or substituted heteroaryl having 4 to 40 carbons which includes pyridine, thiophene, pyrrole, bithiophene, furan, benzofuran, benzimidazole, quinoxaline, phenylquinoline, diphenyloxadiazole, carbazole, or benzoxazole or combinations thereof.

The following molecular structures constitute specific examples of preferred polymers satisfying the requirement of this invention:



polymer 1 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$, $p=0$

polymer 2 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$, $p=1$

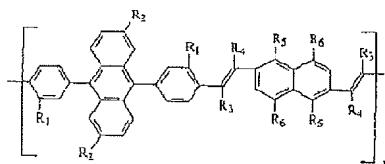
polymer 3 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $p=0$

polymer 4 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=R_5=hexyloxy$, $p=0$

polymer 5 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=R_5=hexyloxy$, $p=1$

polymer 6 $R_1=R_3=H$, $R_2=R_5=hexyloxy$, $p=1$, $R_4=CN$, $p=1$

polymer 7 $R_1=R_5=hexyl$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$, $p=1$



polymer 8 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_6=n\text{-hexyloxy}$

polymer 9 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,
 $R_5=n\text{-hexyloxy}$

polymer 10 $R_1=R_3=R_4=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=n\text{-hexyloxy}$

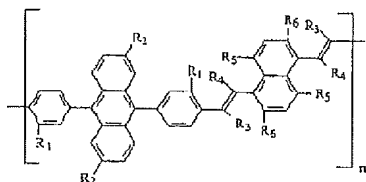
polymer 11 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,
 $R_5=n\text{-hexyloxy}$

polymer 12 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 13 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 14 $R_1=R_2=R_6=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_5=H$

polymer 15 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$



polymer 16 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 17 $R_1=R_3=R_4=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=n\text{-hexyloxy}$

polymer 18 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,
 $R_5=n\text{-hexyloxy}$

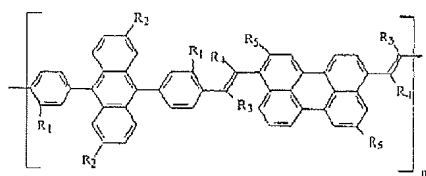
polymer 19 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_5=n\text{-hexyloxy}$

polymer 20 $R_1=R_3=R_6=H$, $R_4=CN$, $R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$

polymer 21 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_6=n\text{-hexyloxy}$

polymer 22 $R_1=R_3=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,
 $R_6=n\text{-hexyloxy}$

polymer 23 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=CN$, $R_6=n\text{-hexyloxy}$



polymer 24 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 25 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

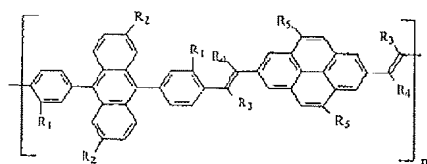
polymer 26 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 27 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$

polymer 28 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 29 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

polymer 30 $R_1=R_3=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=CN$, $R_4=H$



polymer 31 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 32 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

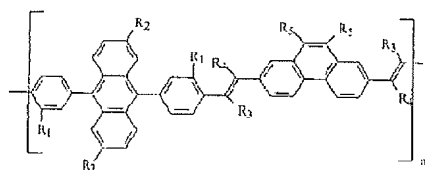
polymer 33 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 34 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$

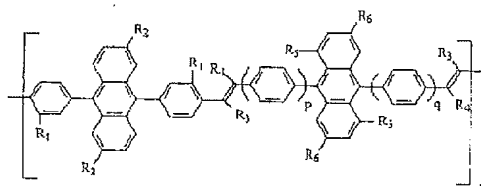
polymer 35 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 36 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

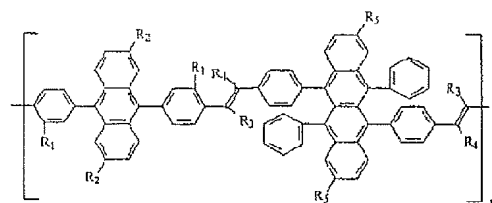
polymer 37 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$



polymer 43 $R_1=R_5=n$ -hexyloxy, $R_2=n$ -hexyl, $R_3=H$, $R_4=CN$



polymer 51 $R_1=R_5=n$ -hexyloxy, $R_2=t$ -butyl, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $p=q=1$



polymer 52 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

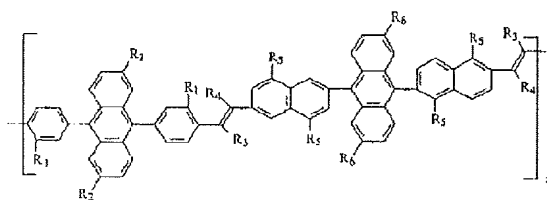
polymer 53 $R_1=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 54 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 55 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 56 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

polymer 57 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$



polymer 58 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2\text{-ethylhexyloxy}$

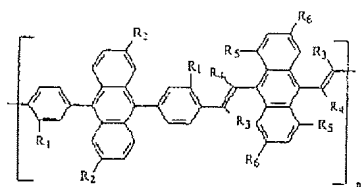
polymer 59 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 60 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 61 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 62 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

polymer 63 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_6=H$,
 $R_4=CN$



polymer 64 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2\text{-ethylhexyloxy}$

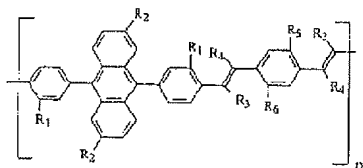
polymer 65 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 66 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 67 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 68 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

polymer 69 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_6=H$,
 $R_4=CN$



polymer 70 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 71 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 72 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 73 $R_1=R_2=R_6=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_5=H$

polymer 74 $R_2=R_5=R_6=n\text{-hexyloxy}$, $R_1=R_3=R_4=H$

polymer 75 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$,

$R_5=\text{methoxy}$, $R_6=3,7\text{-dimethyloctyloxy}$

polymer 76 $R_1=R_3=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,

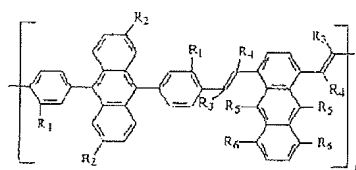
$R_5=\text{methoxy}$, $R_6=3,7\text{-dimethyloctyloxy}$

polymer 77 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$,

$R_5=R_6=N,N\text{-diphenylamino}$

polymer 78 $R_1=R_3=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,

$R_5=R_6=N,N\text{-diphenylamino}$



polymer 79 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=R_6=2\text{-ethylhexyloxy}$

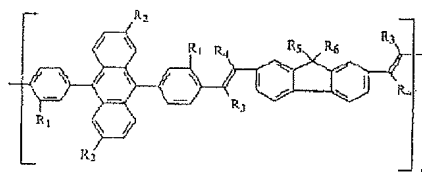
polymer 80 $R_1=R_4=R_6=H$, $R_2=R_5=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 81 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 82 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=R_6=H$

polymer 83 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=R_6=H$

polymer 84 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_6=H$,
 $R_4=CN$



polymer 85 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 86 $R_1=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 87 $R_1=R_2=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 88 $R_1=R_2=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

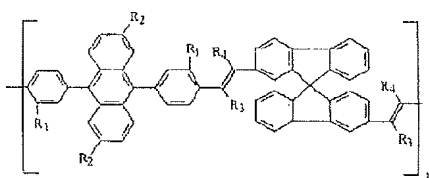
polymer 89 $R_1=R_2=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=R_5=H$

polymer 90 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=R_6=n\text{-hexyl}$

polymer 91 $R_1=R_3=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=CN$,
 $R_5=R_6=n\text{-hexyl}$

polymer 92 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$, $R_5=R_6=n\text{-octyl}$

polymer 93 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$, $R_5=R_6=n\text{-octyl}$



polymer 94 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

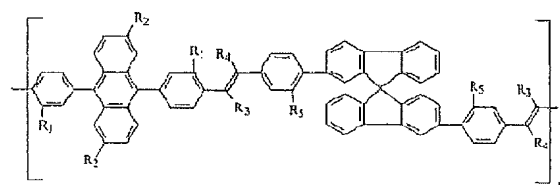
polymer 95 $R_1=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$

polymer 96 $R_1=R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 97 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 98 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

polymer 99 $R_1=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$



polymer 100 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 101 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

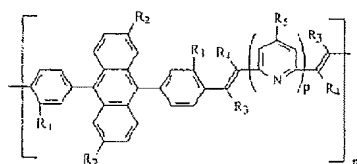
polymer 102 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 103 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 104 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$

polymer 105 $R_1=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$,

$R_4=CN$



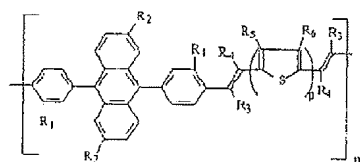
polymer 106 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $p=1$

polymer 107 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$,
 $p=1$

polymer 108 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$, $p=2$

polymer 109 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$,
 $p=2$

polymer 110 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$, $p=2$



polymer 111 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$,
 $p=1$

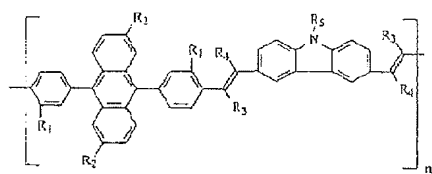
polymer 112 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=R_6=H$,
 $R_3=CN$, $p=1$

polymer 113 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$,
 $p=2$

polymer 114 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_6=2\text{-ethylhexyl}$, $p=1$

polymer 115 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$,
 $p=2$

polymer 116 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$, $p=1$



polymer 117 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

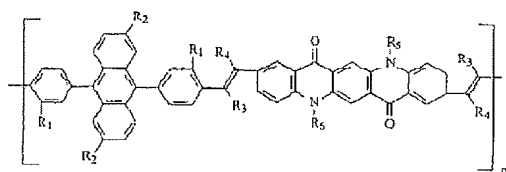
polymer 118 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

polymer 119 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=2\text{-ethylhexyl}$

polymer 120 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=2\text{-ethylhexyl}$

polymer 121 $R_1=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_5=2\text{-ethylhexyl}$

polymer 122 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$



polymer 123 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

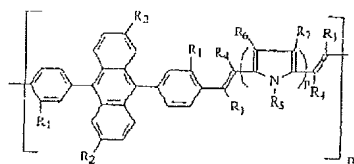
polymer 124 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$

polymer 125 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

polymer 126 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_5=2\text{-ethylhexyl}$

polymer 127 $R_1=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_5=2\text{-ethylhexyl}$

polymer 128 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$



polymer 129 $R_1=R_3=R_4=R_6=R_7=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$,
 $R_5=n\text{-hexyl}$, $p=1$

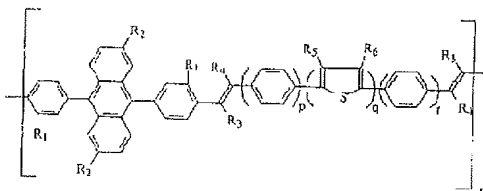
polymer 130 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_6=R_7=H$,
 $R_3=CN$, $R_5=n\text{-hexyl}$, $p=1$

polymer 131 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=R_4=R_6=H$,
 $R_5=R_7=n\text{-hexyl}$, $p=2$

polymer 132 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyl}$, $R_3=R_4=R_6=H$, $R_5=R_7=n\text{-hexyl}$, $p=2$

polymer 133 $R_1=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $R_5=R_7=n\text{-hexyl}$, $p=2$

polymer 134 $R_1=R_7=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=CN$,
 $R_4=R_6=H$, $R_5=n\text{-hexyl}$, $p=2$



polymer 135 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$,
 $p=q=r=1$

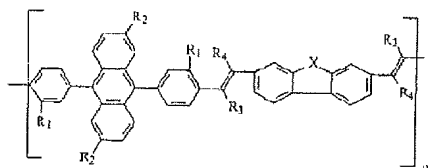
polymer 136 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=R_6=H$,
 $R_3=CN$, $p=r=1$, $q=2$

polymer 137 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$,
 $p=q=r=2$

polymer 138 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_6=2\text{-ethylhexyl}$, $p=r=1$, $q=2$

polymer 139 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$,
 $p=q=r=1$

polymer 140 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$, $p=q=r=1$



polymer 141 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $X=O$

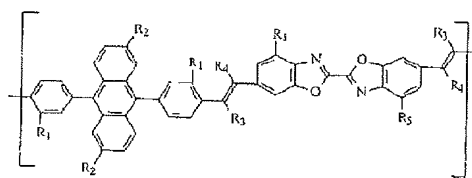
polymer 142 $R_1=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$, $X=S$

polymer 143 $R_1=R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$, $X=O$

polymer 144 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$, $X=S$

polymer 145 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$, $X=O$

polymer 146 $R_1=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$,
 $X=O$



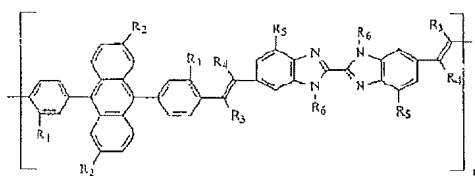
polymer 147 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 148 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

polymer 149 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 150 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 151 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$



polymer 152 $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

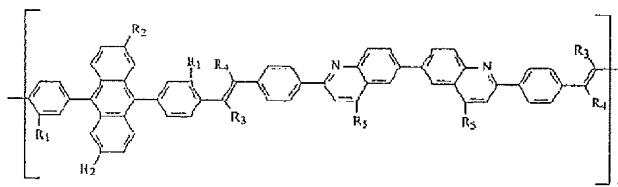
polymer 153 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=R_6=H$,
 $R_3=CN$

polymer 154 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=R_4=R_5=R_6=H$

polymer 155 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_6=2\text{-ethylhexyl}$, $p=r=1$, $q=2$

polymer 156 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=R_4=H$

polymer 157 $R_1=R_5=R_6=n\text{-hexyl}$, $R_2=t\text{-butyl}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$



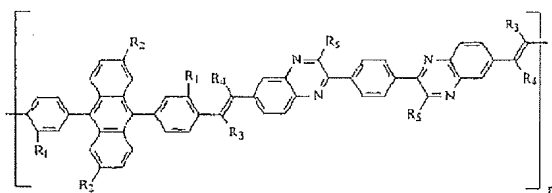
polymer 158 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

polymer 159 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

polymer 160 $R_1=R_2=R_5=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 161 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 162 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,
 $R_4=H$



polymer 163 $R_1=R_3=R_4=R_5=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$

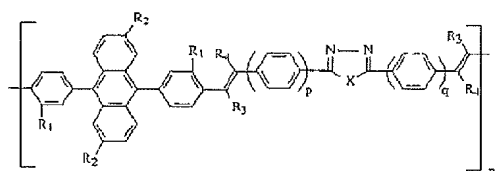
polymer 164 $R_1=R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_4=R_5=H$, $R_3=CN$

polymer 165 $R_1=R_2=R_3=n\text{-hexyloxy}$, $R_4=R_5=H$

polymer 166 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 167 $R_1=R_5=n\text{-hexyl}$, $R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$,

$R_4=H$



polymer 168 $R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $p=q=1$,

$X=S$

polymer 169 $R_1=R_4=H$, $R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $R_3=CN$,

$R_2=2\text{-ethylhexyloxy}$, $p=q=1$, $X=S$

polymer 170 $R_1=R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$, $p=q=1$, $X=N\text{-}n\text{-hexyl}$

polymer 171 $R_1=R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=R_4=H$, $p=q=0$, $X=N\text{-}n\text{-hexyl}$

polymer 172 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=R_4=H$

polymer 173 $R_1=R_2=n\text{-hexyloxy}$, $R_3=CN$, $R_4=H$, $p=q=1$,

$X=N\text{-}n\text{-hexyl}$

polymer 174 $R_1=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=n\text{-hexyl}$, $R_3=H$, $R_4=CN$,

$X=O$, $p=q=1$

polymer 175 $R_1=n\text{-hexyloxy}$, $R_2=2\text{-ethylhexyl}$, $R_3=H$,
 $R_4=CN$, $X=O$, $p=q=2$

In formula I, Ar can be one or the combination of more than one of the above divided groups. The specific molecular structures can be the combination of any of the above drawn structures.

The polymerization method and the molecular weights of the resulting polymers used in the present invention are given here as only illustrative. The polymers may be prepared by condensation polymerizations such as Wittig reaction, Horner-Emmons reaction, Knoevenagel condensation, Heck reaction, or a precursor method (Science, 1995, 269, 376), preferably by a Horner-Emmons reaction or a Knoevenagel reaction. According to the present invention, the above mentioned polymers were prepared by a Horner-Emmons reaction between an aromatic dicarboxyaldehyde and a diphosphate, or a Knoevenagel reaction using an aromatic dicarboxyaldehyde and a dicyano compound in the presence of a strong base such as potassium t-butoxide or sodium hydride. The synthetic schemes for polymers and monomers are illustrated in Schemes 1-7.

FIG. 1 illustrates the basic structure used to construct organic EL devices. It is a bi-layer structure including a hole transport layer 30 and an electron transport layer 40. The electron transport layer 40 is also the emissive layer from which electroluminescence originates. Together they form the EL medium 50. The anode layer 20 is adjacent to the hole transport layer 30 and the cathode 60 is adjacent to the electron transport layer 40. The substrate is layer 10. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

FIG. 2 illustrates an alternative construction of the EL device. It is a modified bi-layer structure. The EL medium contains an emissive layer between the hole transport layer 300 and the electron transport layer 400. This emissive layer is the layer where electroluminescence originates. Thus, layer 300 is the hole transport layer, layer 400 is the emissive layer, layer 500 is the electron transport layer, and together they form the electroluminescent medium 600. Layer

200 is the anode and layer 700 is the cathode. The substrate is layer 100. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

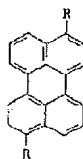
The bi-layer EL devices are the basic structure providing high luminous efficiency and low operating voltage. Alternative EL device structures have been demonstrated to provide improved device performance. These alternative structures include features in addition to the basic bi-layer structure such as the following structure A) hole injection layer as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,356,429; B) cathode modification with alkaline or alkaline halides as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 5,776,622; C) anode modification with plasma-deposited fluorocarbons as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent Application No. 09/191,705; and D) doped emitter layer inserted between the hole transport and electron transport layer as disclosed in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,769,292.

FIG. 3 illustrates another alternative construction of an EL device. It is a single-layer structure comprising an emitting layer 3000, sandwiched between an anode 2000 and cathode 4000. The emitting layer 3000 also acts as a charge carrier layer. Thus, single layer 3000 is the electroluminescent medium. The substrate is layer 1000. This figure is for illustration only and the individual layer thickness is not scaled according to the actual thickness.

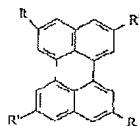
A preferred EL device structure of this invention is a single-layer structure comprising an anode, a cathode, and single layer of electroluminescent medium. This electroluminescent layer is the emissive layer, and is also capable of transporting electrons as well as holes. The principle function of this layer is to provide efficient emissive centers for electroluminescence. This layer can include one of the above mentioned polymers or the blend of two or more polymers, or polymers doped with one or more fluorescent dyes (FD) or other light-emitting materials. The fluorescent dye is usually present in an amount on the order of a few molar percent or less of the host polymer and it is sufficient to cause the EL emission to be predominantly that of the fluorescent dye. Using this

method, highly efficient EL devices can be constructed. Simultaneously, the color of the EL devices can be tuned using fluorescent dyes of different emission wavelengths. By using a mixture of fluorescent dyes, EL color characteristics of the combined spectra of the individual fluorescent dyes are produced. This dopant scheme has been described in considerable detail for EL devices in commonly-assigned U.S. Patent No. 4,769,292. An important criterion for choosing a fluorescent dye as a dopant capable of modifying the hue of light emission when present in a host material is a comparison of their energy bandgap. For efficient energy transfer from the host to the dopant molecule, a necessary condition is that the energy bandgap of the dopant is smaller than that of the host polymer. Preferred fluorescent dyes used as the dopant in the emissive layer include but are not limited to coumarins, stilbenes, distyrylstibenes, anthracene derivatives, tetracene, perlenes, rhodamines, and arylamines.

The molecular structures of the preferred fluorescent dyes for the emissive layer in the EL device are listed as follows:

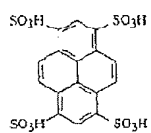


FD 1 R=H

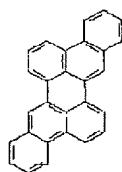
FD 2 R=CO₂Pr-i

FD 3 R=H, R'=t-Bu

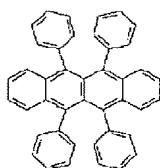
FD 4 R=R'=t-Bu



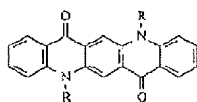
FD 5



FD 6



FD 7

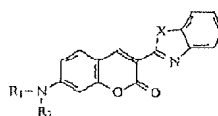
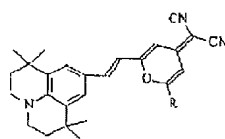


FD 8 R=H

FD 9 R=Me

FD 10 R=Pr-i

FD 11 R=2-ethylhexyl

FD 12 $R_1=R_2=\text{Me}$, $X=\text{O}$ FD 13 $R_1=R_2=\text{hexyl}$, $X=\text{O}$ FD 14 $R_1=R_2=\text{phenyl}$, $X=\text{O}$ FD 15 $R_1=R_2=\text{Me}$, $X=\text{S}$ FD 16 $R_1=R_2=\text{hexyl}$, $X=\text{S}$ FD 17 $R_1=R_2=\text{phenyl}$, $X=\text{S}$ FD 18 $R=\text{n-hexyl}$ FD 19 $R=\text{phenyl}$

The above mentioned polymers can be deposited as high quality transparent thin films by spin-coating or inkjet printing the polymer solutions. Preferably, the spin-coating technique is used to form layer 3000, and preferably, only one polymer is deposited as single layer of electroluminescent medium.

Preferred materials for use in forming the anode modified with fluorocarbons are disclosed in commonly-assigned U.S. Patent Application No. 09/191,705.

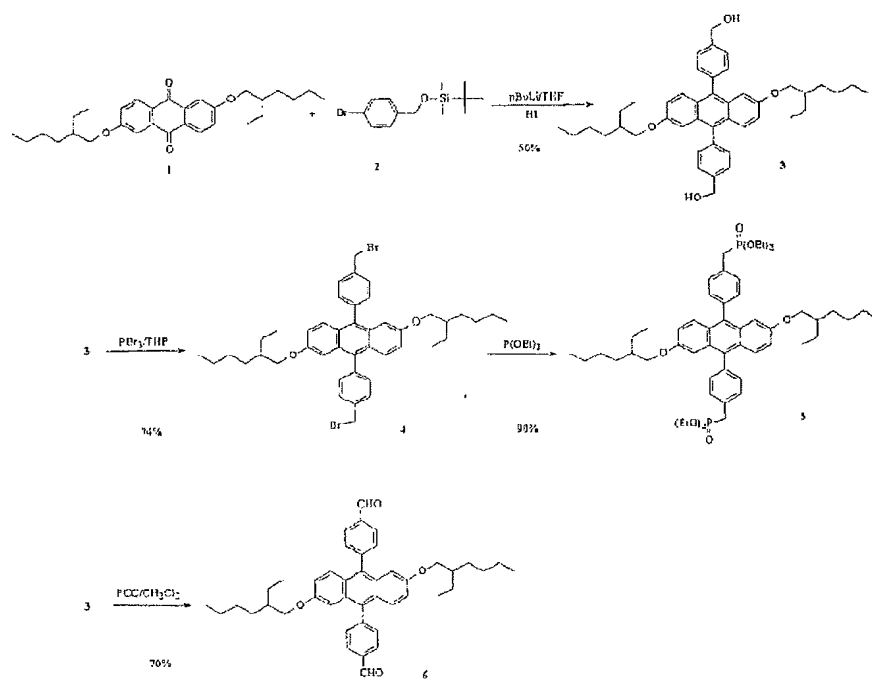
Preferred materials for use in forming the cathode of the EL devices of this invention are Mg, Li, or alloys of these materials as disclosed in U.S. Patent No. 5,429,884 and commonly-assigned U.S. Patent No. 5,776,622.

EXAMPLES

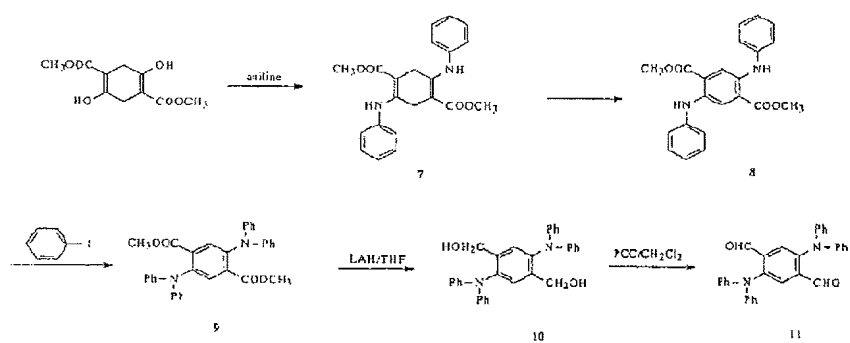
The invention and its advantages are further illustrated by the following specific examples:

Synthesis of Monomers

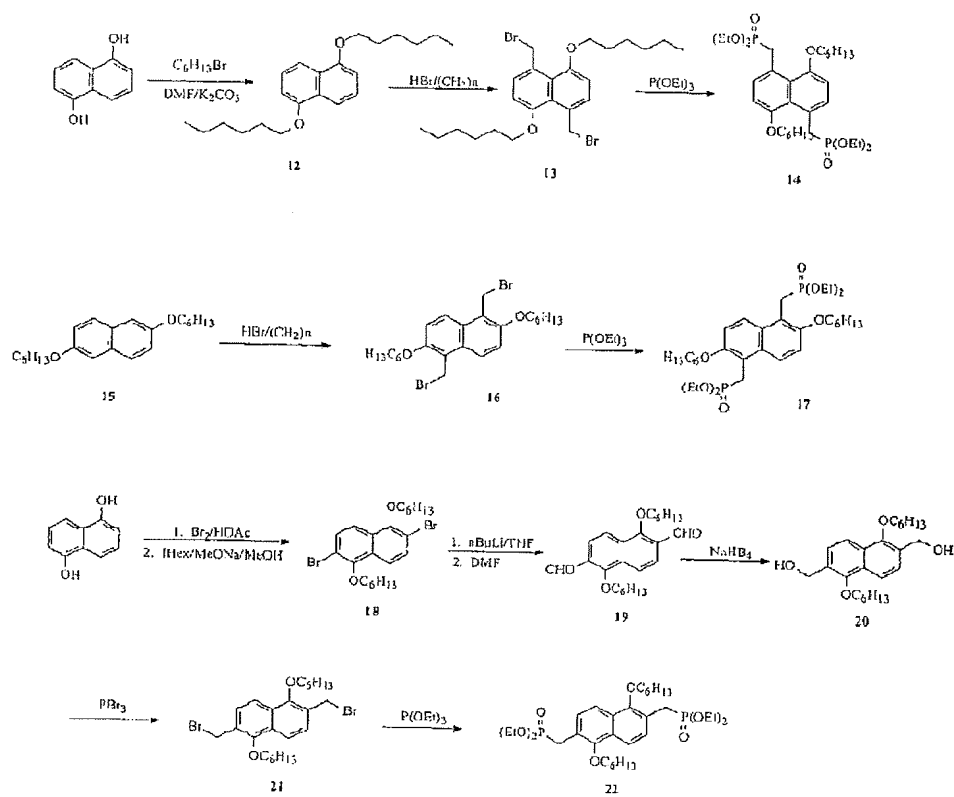
Monomers to be used in the present invention are illustrative only. Any monomers can be used as long as the polymer formed satisfies the general formula (I). Typical monomer and polymer synthesis is illustrated in Schemes 1-7.



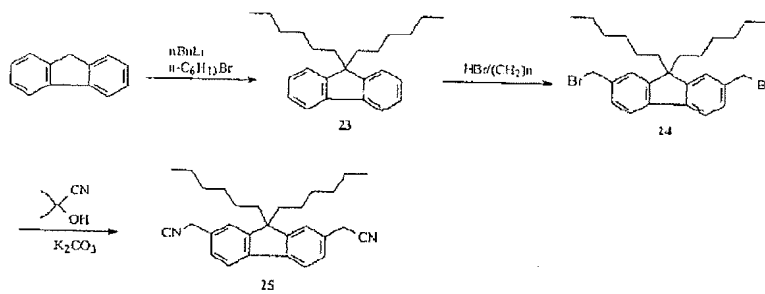
Scheme 1



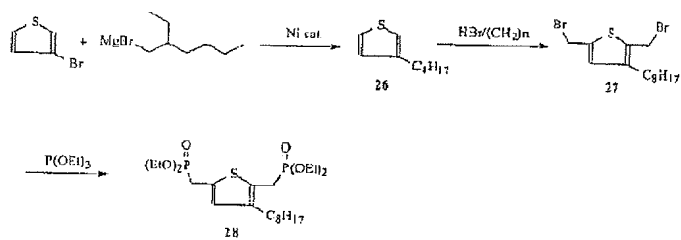
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

Scheme 6

Scheme 7

2,6-Dihydroxyanthraquinone (100.0 g, 0.42 mol) and 2-ethylhexyl bromide (165.0 g, 0.86 mol) were dissolved in 1 L of DMF. To this solution was added anhydrous K_2CO_3 (120.0 g, 0.87 mol). The reaction was heated at 90 °C overnight. Most of DMF was removed and 500 mL of water was added. The reaction was extracted with ether (3x400 mL), washed with brine (1x200 mL), and dried over $MgSO_4$. Solvent was removed and the crude product was recrystallized from methanol to give yellow powdery product 125.21 g (65% yield). 1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 0.92-0.98 (m, 12H, CH_3), 1.34-1.54 (m, 16H), 1.75-1.81 (m, 2H, $CH(CH_3)$), 4.02 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.19 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (s, 2H), 8.19 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 11.12, 14.06, 23.04, 23.88, 29.08, 30.51, 39.34, 71.34, 110.64, 120.84, 127.00, 129.62, 135.88, 164.29, 182.27. M.p. 49-51 °C; FD-MS: m/z 464 (M^+).

Example 2: synthesis of 4-bromo-2-t-butyldimethylsilyloxymethylbenzene (compound 2)

To a 1-L round-bottomed flask were added 4-bromobenzyl alcohol (100.0 g, 0.53 mol), imidazole (91.0 g, 1.34 mol), t-butyldimethylsilyl chloride (TBDMS-Cl) (96.5 g, 0.64 mol), and DMF 100 mL. The reaction mixture was stirred at room temperature under nitrogen overnight. The reaction was poured into water and extracted with ether three times and the combined organic phase was washed with water three times and dried over MgSO_4 . After solvent was removed, the product was obtained as light yellow liquid 154.2 g (62% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.07 (s, 9H), 0.91 (s, 6H), 4.65 (s, 2H), 7.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.42 (s, $J = 8.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): -1.71, 21.93, 29.48, 67.89, 124.13, 131.27, 134.82, 144.02; FD-MS: m/z 301 (M^+).

Example 3: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-hydroxymethylphenyl)anthracene (compound 3)

Compound 2 (67.2 g, 0.22 mol) was dissolved in 300 mL of anhydrous THF and cooled to -78°C . To this solution was added $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in hexane, 86 mL, 0.22 mol) slowly to maintain the temperature lower than -60°C . After addition, the orange-yellow solution was stirred at -78°C for an hour. Compound 1 (30.0 g, 0.065 mol) was dissolved in 200 mL of anhydrous THF and added dropwise to the above cooled solution. TLC analysis indicated the completion of the reaction. The reaction was warmed up slightly and HI solution (57% in water, 145 g, 0.65 mol) was added slowly to quench the reaction and to de-protect the TBDMS group. The deep brown reaction was heated at reflux for 10 min. and most of the solvent was removed under reduced pressure. The reaction mixture was then extracted with methylene chloride three times. The combined organic phase was washed with saturated sodium metabisulfate solution, water, and brine, and dried over MgSO_4 . The crude product was obtained as brown viscous oil and was purified by column chromatography on silica gel with 20:80 ether:hexane as eluent. The pure product was obtained as light green-yellow solid 20.2 g (48% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-

0.89 (m, 12H, CH₃), 1.26-1.43 (m, 16H), 1.60-1.66 (m, 2H), 1.85 (s, br, 2H, OH), 3.72 (d, J = 5.5 Hz, 2H, OCH₂), 4.89 (s, 4H, benzylic), 6.84 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.00 (dd, J₁ = 9.3 Hz, J₂ = 2.2 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 7.9 Hz, 4H, phenyl ring), 7.52 (d, J = 9.7 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.8 Hz, 4H, phenyl ring); ¹³C NMR (CDCl₃): 11.17, 14.03, 23.00, 23.89, 29.08, 30.64, 39.16, 65.37, 70.17, 103.90, 120.07, 126.98, 127.13, 128.07, 129.56, 131.46, 134.74, 138.95, 139.85, 155.71; M.p. 110-112 °C; FD-MS: m/z 646 (M⁺).

Example 4: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-bromomethylphenyl)anthracene (compound 4)

Compound 3 (4.40 g, 6.8 mmol) was dissolved in 25 mL of anhydrous THF and cooled to 0 °C. PBr₃ (1.3 mL, 17 mmol) was added dropwise. The reaction was stirred at room temperature overnight and then quenched with water, extracted with methylene chloride. The combined organic phase was washed with brine and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 15:85 CH₂Cl₂:hexane as eluent to give 3.90 g of yellow crystals (74% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH₃), 1.23-1.42 (m, 16H), 1.61-1.69 (m, 2H), 3.71 (d, J = 5.7 Hz, OCH₂), 4.67 (s, 4H, benzylic), 6.78 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.00 (dd, J₁ = 9.5 Hz, J₂ = 2.4 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 4H, phenyl ring), 7.49 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 4H, phenyl ring); ¹³C NMR (CDCl₃): 11.15, 14.06, 23.04, 23.88, 29.03, 30.62, 33.46, 39.06, 70.36, 103.83, 120.29, 126.81, 127.98, 129.27, 129.53, 131.68, 134.40, 136.91, 139.84, 155.80; M.p. 105-107 °C; FD-MS: m/z 772 (M⁺).

Example 5: synthesis of 2,6-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-methylenediethylphosphate phenyl)anthracene (compound 5)

Compound 4 (3.80 g, 4.9 mmol) and triethyl phosphite 95 mL, 29 mmol) were placed in a 50-mL round-bottomed flask and heated to 100 °C for 4 hours. After cooled to room temperature, the product was recrystallized from hexane to give 3.94 g of cream color fine needle crystals (90% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.83-0.89 (m, 12H, CH₃), 1.27-1.43 (m, 28H), 1.59-1.66 (m,

2H), 3.34 (d, $J = 41.7$ Hz, 4H, benzylic), 3.71 (d, $J = 5.3$ Hz, 4H, OCH_2), 4.08-4.18 (m, P(O)OCH_2 , 8H), 6.84 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.99 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, phenyl ring), 7.48 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 4H, phenyl ring); ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.21, 14.04, 16.46, 16.54, 23.01, 23.92, 29.14, 30.66, 32.89, 34.72, 39.37, 62.20, 62.29, 70.02, 103.95, 120.00, 127.00, 128.06, 129.56, 129.99, 130.08, 130.71, 130.83, 131.44, 131.47, 134.67, 138.12, 138.17, 155.76; M.p. 94-96 °C; FD-MS: m/z 886 (M^+).

Example 6: synthesis of 2,5-bis(2-ethylhexyloxy)-9,10-di(4-formylphenyl)anthracene (compound 6)

Compound 3 (10.0 g, 0.015 mol) was dissolved in 180 mL of methylene chloride and pyridinium chlorochromate (PCC) (8.0 g, 0.037 mol) was added. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with 100 mL of water and stirred for 1 h. The deep brown reaction mixture was filtered through a pad of celite and was extracted with methylene chloride three times. The combined organic phase was washed with dilute HCl, water, and brine, and dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography on silica gel with 1:1 CH_2Cl_2 :hexane as eluent to give pure product as bright yellow crystals 7.0 g (70% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.88 (m, 12H, CH_3), 1.20-1.43 (m, 16H), 1.60-1.68 (m, 2H), 3.70 (d, $J = 5.5$ Hz, OCH_2), 6.73 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 7.04 (dd, $J_1 = 9.5$ Hz, $J_2 = 2.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, phenyl ring), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, phenyl ring), 10.21 (s, 2H, aldehyde); ^{13}C NMR (CDCl_3): 11.13, 14.02, 22.97, 23.87, 29.07, 30.59, 39.12, 70.22, 103.37, 120.80, 127.59, 129.12, 130.00, 132.03, 134.01, 135.69, 146.38, 156.10, 192.00; M.p. 125-127 °C; FD-MS: m/z 642 (M^+).

Example 7: synthesis of dimethyl 2,5-bis(diphenylamino)-3,6-dihydroterephthalate (compound 7)

Dimethyl succinyl succinate (DMSS, 50 g, 0.22 mol) is placed into a round-bottomed flask. Aniline (100 ml) is used in excess as a solvent and the reaction mixture is heated to 100 °C for 2 hours during which a solid

precipitated out of solution. TLC analysis (CH_2Cl_2 :Hexane/1:1) showed the presence of DMSS so the reaction temperature was increased to 120°C and stirred for additional 4 hours. The reaction was cooled, and EtOH was added. The product was collected by vacuum filtration. The crude product was washed with additional EtOH until washings were almost colorless. The product was oven dried to give an orange solid 82 g (quantitative yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 3.39 (s, 4H), 3.65 (s, 6H, COOCH_3), 7.09-7.38 (m, 10H, aromatics), 10.62 (s, 2H, NH); ^{13}C NMR (CDCl_3): 27.65, 50.84, 88.71, 124.63, 124.75, 129.12, 139.35, 156.74, 169.31; M.p. $236\text{-}238^\circ\text{C}$; FD-MS: m/z 378 (M^+).

Example 8: synthesis of dimethyl 2,5-bis(diphenylamino)terephthalate (compound 8)

Compound 7 (80 g, 0.21 mol) was dissolved in CH_2Cl_2 and heated gently during which the solution turned dark red in color. TLC (CH_2Cl_2 :hexane/1:1) was used to monitor the reaction. Once all starting material was gone, CH_2Cl_2 was partially removed by rotary evaporation and replaced with EtOH. Once all the CH_2Cl_2 was removed, the red solid was collected by vacuum filtration while hot and washed with EtOH until washings are almost colorless. Product was collected and oven dried to give 73 g red solid (92 % yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 3.83 (s, 6H, COOCH_3), 7.00-7.34 (m, 10H, aromatics), 8.00 (s, 2H, aromatics), 8.56 (s, br, 2H, NH); ^{13}C NMR (CDCl_3): 52.20, 118.58, 118.96, 119.71, 122.06, 129.38, 137.71, 141.88, 167.78; M.p. $164\text{-}166^\circ\text{C}$; FD-MS: m/z 376 (M^+).

Example 9: synthesis of dimethyl N,N,N',N' -tetraphenyl 2,5-diaminoterephthalate (compound 9)

Compound 8 (40 g, 0.11 mol), iodobenzene (200 ml, 1.79 mol), K_2CO_3 (20 g, 0.14 mol), and copper (1.4 g, 0.022mol) were all placed in a round-bottomed flask under N_2 . The mixture was heated at 185°C for 24 hours. TLC (CH_2Cl_2 :hexane/1:1) indicated the completion of the reaction. The reaction was cooled and CH_2Cl_2 was added. After filtering and washing with CH_2Cl_2 , the filtrate was concentrated to give a suspension. EtOH was added and the resulting

precipitate was collected by filtration and washed with EtOH. The product was oven dried to give a yellow solid 45 g (80 % yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 3.35 (s, 6H, COOCH_3), 6.96 - 7.28 (m, 20H, aromatics), 8.44 (s, 2H, aromatics); ^{13}C NMR (CDCl_3): 51.94, 122.69, 123.00, 129.18, 131.00, 132.47, 142.17, 147.32, 166.76; M.p. 249-251 °C; FD-MS: m/z 528 (M^+).

Example 10: synthesis of 1,4-dihydroxymethyl-2,5-bis(N,N-diphenylamino)benzene (compound 10)

LiAlH_4 (6.4 g, 0.17 mol) was placed under N_2 in a round-bottomed flask equipped with a reflux condenser. The flask was charged with anhydrous THF (400 ml) and the suspension was cooled to 0° C. Compound 9 (40 g, 0.076 mol) was added in portions over 60 min. The mixture was warmed to room temperature for 15 min. and then refluxed for 45 min. TLC (CH_2Cl_2 :hexane/1:1) the completion of the reaction. The reaction was cooled to 0° C and quenched carefully with water. After stirring for 30 minutes, ether was added. The aqueous layer was extracted 4 times with ether. The combined organic phase was dried over Na_2SO_4 and concentrated to give a brown solid. This solid was recrystallized from toluene to give a yellow solid 34 g (95% yield). AA8790-138). 4.36 (s, 4H, benzylic), 7.00-7.50 (m, 22H, aromatics); M.p. 208-210 °C; FD-MS: m/z 472 (M^+).

Example 11: synthesis of 2,5-bis(N,N-diphenylamino)-terephthalaldehyde (compound 11)

Pyridinium Chlorochromate (PCC, 30 g, 0.064 mol) and anhydrous CH_2Cl_2 (350 ml) are placed in a flask under N_2 . Compound 10 was added in portions during which time the mixture turns black. TLC (CH_2Cl_2 :hexane/1:1) indicated the disappearance of the starting material after 90 minutes while a new red spot appeared. The entire reaction mixture was filtered over a pad of celite on a fritted funnel. The funnel is washed thoroughly with CH_2Cl_2 until the washings are almost colorless. The filtrate was concentrated and purified using column chromatography (CH_2Cl_2 :hexane/1:1). After concentrating the pure fractions from the column, hexane was added and the product was collected by vacuum filtration

and washed with additional hexane. The product was oven dried to give a dark red crystalline solid 21.5 g (72 % yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.01-7.06 (m, 12H), 7.24-7.29 (m, 8H), 7.61 (s, 2H), 10.13 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 123.13, 123.53, 129.10, 129.80, 136.49, 146.49, 148.34, 189.51; M.p. 260-262 °C; FD-MS: m/z 468 (M^+).

Example 12: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 12)

To a 500 mL round-bottomed flask were added 1,5-dihydroxynaphthalene (15.0 g, 0.094 mol), potassium carbonate (27.2 g, 0.2 mol), n-hexylbromide (32.5 g, 0.2 mol), and 200 mL of DMF. The reaction was heated to 90 °C overnight, cooled to room temperature, and poured into 700 mL of water. The dark brown precipitate was filtered and washed with methanol. The crude product was refluxed in methanol and then filtered to give light green solid 25.2 g (80% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.35-1.41 (m, 8H), 1.52-1.57 (m, 4H), 1.85-1.92 (m, 4H), 4.10 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.30-7.36 (m, 2H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz); M.p. 92-93 °C.

Example 13: synthesis of 1,5-bis(bromomethyl)-4,8-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 13)

Compound 12 (10.0 g, 0.030 mol) and paraformaldehyde (1.92 g, 0.064 mol) were dissolved in 10 mL of acetic acid and HBr in acetic acid solution (33% in acetic acid, 12.3 mL, 0.064 mol). The reaction was heated at 50 °C for 5 h and cooled to room temperature. The greenish precipitate was filtered, washed with water, methanol, and dried. The crude product was recrystallized from hexane to yield off-white needle like crystal 14.7g (94% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.51-1.57 (m, 4H), 1.99-2.09 (m, 4H), 4.13 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.31 (s, 4H), 6.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 2H); M.p. 105-107 °C.

Example 14: synthesis of 4,8-bis(hexyloxy)-1,5-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 14)

To a 50 mL round-bottomed flask were added compound 13 (9.0 g, 0.017 mol) and triethyl phosphite (7.5 mL, 0.044 mol). The mixture was heated to

100 °C for 4 hours and cooled to room temperature. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 acetone:methylene chloride as an eluent to give light brown solid which was recrystallized from hexane to give pure product as off-white needle like crystals 6.5 g (59% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.92 (t, J = 6.8 Hz), 1.08 (t, J = 7.1 Hz), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.47-1.54 (m, 4H), 1.95-2.05 (m, 4H), 3.75-3.91 (m, 8H), 4.06-4.14 (d and t overlap, 8H, benzylic and OCH₂), 4.14 (s, 4H), 6.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.23-7.27 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.94, 16.23, 16.31, 22.52, 25.94, 28.84, 31.60, 33.92, 35.76, 61.34, 61.43, 68.84, 106.28, 106.29, 119.77, 119.92, 130.14, 130.24, 156.04; M.p. 80-82 °C; FD-MS: m/z 628 (M⁺).

Example 15: synthesis of 2,6-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 15)

2,6-Dihydroxynaphthalene (30.0 g, 0.19 mol) reacted with n-hexylbromide (97.5 g, 0.59 mol) in the presence of potassium carbonate (81.6 g, 0.59 mol) in 400 mL of DMF at 90 °C overnight. The reaction was poured into 700 mL of water and the precipitate was filtered, washed with water and methanol, and dried. The crude product was recrystallized from methanol to give light gray solid 41.3 g (67% yield). ¹H NMR CDCl₃) δ (ppm): 0.91 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.32-1.40 (m, 8H), 1.44-1.54 (m, 4H), 1.77-2.86 (m, 4H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.06-7.12 (m, 4H), 7.60 (d, J = 8.8 Hz, 2H); M.p. 78-79 °C.

Example 16: synthesis of 1,5-bis(bromomethyl)-2,6-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 16)

Compound 15 (9.0 g, 0.030 mol) and paraformaldehyde (1.87 g, 0.062 mol) were dissolved in 40 mL of acetic acid and HBr in acetic acid solution (30% in acetic acid, 12.4 mL, 0.062 mol). The reaction was heated at 50 °C for 5 h and cooled to room temperature. The light purple precipitate was filtered, washed with water, methanol, and dried. The crude product was recrystallized from hexane to yield off-white needle like crystal 9.0 g (58% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.37-1.42 (m, 8H), 1.51-1.61 (m, 4H), 1.84-1.93 (m, 4H), 4.18 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 5.07 (s, 4H), 7.35 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 9.3 Hz, 2H); M.p. 110-112 °C.

Example 17: synthesis of 2,6-bis(hexyloxy)-1,5-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 17)

To a 50 mL round-bottomed flask were added compound 16 (8.0 g, 0.16 mol) and triethyl phosphite (13 mL, 0.078 mol). The mixture was heated to 100 °C for 4 hours. Excess of triethyl phosphite was distilled off. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 acetone:methylene chloride as an eluent to give light orange solid which was recrystallized from hexane to give pure product as off-white needle like crystals 5.0 g (51% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.15 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.34-1.53 (m, 12H), 1.79-1.89 (m, 4H), 3.71 (d, J = 22.0 Hz, 2H), 3.91-3.96 (m, 8H), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.28 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 9.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.99, 16.25, 16.33, 22.60, 25.78, 29.68, 31.64, 61.75, 61.84, 69.41, 113.73, 113.88, 114.66, 114.70, 125.12, 125.20, 128.78, 152.81; M.p. 101-102 °C; FD-MS: m/z 628 (M⁺).

Example 18: synthesis of 2,6-dibromo-1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 18)

1,5-Dihydroxynaphthalene (20.0 g, 0.125 mol) was dissolved in 400 mL of acetic acid and cooled to 0 °C. To this solution was added bromine (40.1 g, 0.250 mol) dropwise. The reaction was stirred at room temperature for an hour after addition and cooled in ice bath. The crystals were collected by filtration, washed with water, and dried to give light gray solid 2,6-dibromo-1,5-dihydroxynaphthalene 36.1 g (90% yield). The product (36.0 g, 0.114 mol) was mixed with sodium methoxide (13.0 g, 0.24 mol), and iodohexane (50.0 g, 0.24 mol) in 320 mL of methanol. The mixture was refluxed overnight and cooled to room temperature. The dark solid was collected, washed with water and methanol, and dried. The crude product was dissolved in methylene chloride and then passed through a short pad of silica gel to remove the dark polar impurities. The product was then recrystallized from methanol to give white flaky crystals 25.5 g (60% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.36-1.41 (m, 8H), 1.55-1.60 (m, 4H), 1.88-1.98 (m, 4H), 4.06

(t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.73 ($J = 9.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 14.03, 22.61, 25.69, 30.23, 31.69, 74.62, 113.73, 119.31, 130.11, 131.03, 148.04, 152.86; M.p. 41-43 °C; FD-MS: m/z 486 (M^+).

Example 19: synthesis of 1,6-bis(hexyloxy)naphthalene-2,6-dicarboxaldehyde (compound 19)

Compound 18 (13.0 g, 0.027 mol) was dissolved in 110 mL of anhydrous THF and cooled to -78 °C under dry nitrogen. To this solution was added slowly nBuLi solution (2.5 M in hexane, 32 mL, 0.080 mol) via a syringe to maintain the temperature lower than -60 °C. After addition the solution was stirred at -78 °C for 1h. Anhydrous DMF (17 mL, 0.21 mol) was added via a syringe. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was quenched with water and extracted with ether (3x100 mL). The organic phase was washed with brine and dried over MgSO_4 . After removal of the solvent the crude product was recrystallized from hexane to give 6.72 g of product as light yellow powder (65% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.37-1.42 (m, 8H, alkyl), 1.55-1.60 (m, 4H, alkyl), 1.95-2.00 (m, 4H, alkyl), 4.15 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, naphthyl), 7.89 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, naphthyl), 10.60 (s, 2H, CHO); ^{13}C NMR (CDCl_3): 14.01, 22.59, 25.65, 30.25, 31.63, 79.50, 119.53, 123.69, 127.51, 133.19, 161.56, 189.51; M.p. 50-52 °C; FD-MS: m/z 384 (M^+).

Example 20: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)-2,6-bis(hydroxymethyl)naphthalene (compound 20)

To 30 mL of methanol and 20 mL of methylene chloride was added sodium boron hydride (1.90 g, 50 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred for 10 min and dialdehyde compound 19 (3.25 g, 8.4 mmol) dissolved in 10 mL of methylene chloride was added slowly through an additional funnel. The reaction was stirred at room temperature overnight and quenched with 30 mL of 1 M KOH and stirred for 30 min. The reaction was extracted with methylene chloride 3 times, washed with water, and dried over MgSO_4 . The crude product was an off-white solid and was pure enough for next step, 2.91 g (88% yield). ^1H NMR

(CDCl₃) δ (ppm): 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.37-1.42 (m, 8H, alkyl), 1.51-1.58 (m, 4H, alkyl), 1.87-1.97 (m, 4H, alkyl), 2.19 (s, br, 2H, OH), 4.00 (t, J = 6.7 Hz, 4H, OCH₂), 4.88 (s, 4H, benzylic), 7.50 (d, J = 8.6 Hz, 2H, naphthyl), 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H, naphthyl).

Example 21: synthesis of 2,6-bis(bromomethyl)-1,5-bis(hexyloxy)naphthalene (compound 21)

Dialcohol compound 20 (2.90 g, 7.5 mmol) was dissolved in 15 mL of anhydrous THF and cooled to 0 °C. To this solution was added PBr₃ (1.7 mL, 18 mmol) in 5 mL of THF. The reaction was stirred at room temperature overnight, quenched with water, and extracted with ether. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 5:95 ether:hexane as an eluent to give light yellow crystal 2.61 g (68% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.94 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.39-1.44 (m, 8H, alkyl), 1.55-1.62 (m, 4H, alkyl), 1.92-2.01 (m, 4H, alkyl), 4.10 (t, J = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 4.73 (s, benzylic, 4H), 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, naphthyl), 7.84 (d, J = 8.7 Hz, 2H, naphthyl). M.p. 58-60 °C.

Example 22: synthesis of 1,5-bis(hexyloxy)-2,6-bis(methylenediethylphosphate)naphthalene (compound 22)

Dibromo compound 21 (2.50 g, 4.9 mmol) and triethyl phosphite (2 mL, 12 mmol) were mixed and heated at 100 °C for 4 h. The crude product was recrystallized from hexane to give white crystals and the mother liquor was purified by column chromatography on silica gel using 20:80 acetone:hexane as an eluent. Total yield 2.34 g (76 % yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.94 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 12H, CH₃), 1.38-1.43 (m, 8H, alkyl), 1.53-1.63 (m, 4H, alkyl), 1.88-1.98 (m, 4H, alkyl), 3.39 (d, J = 21.7 Hz, 4H, OCH₂), 3.99-4.12 (m, 8H, POCH₂), 7.55 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl), 7.79 (d, J = 8.8 Hz, 2H, naphthyl); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.98, 16.28, 16.35, 22.59, 25.77, 26.14, 27.99, 30.40, 31.72, 61.97, 62.06, 75.09, 118.14, 120.62, 120.72, 128.30, 128.30, 129.12, 153.51, 153.53, 153.64; M.p. 48-50 °C; FD-MS: m/z 628 (M⁺).

Example 23: synthesis of 9,9'-dihexylfluorene (compound 23)

Fluorene (23.0 g, 0.14 mol) was dissolved in 200 mL of anhydrous THF and cooled to -78 °C. To this solution was added slowly n-BuLi (2.5 M in hexane, 65 mL, 0.16 mol) and the red solution was stirred at low temperature for an hour. n-Hexyl bromide (27.4 g, 0.17 mol) dissolved in 20 mL of THF was added to the above solution. The reaction was stirred at low temperature for 2 hours and n-BuLi (2.5 M in hexane, 65 mL, 0.16 mol) was added again and the reaction was stirred for an hour. After that, n-hexyl bromide (27.4 g, 0.17 mol) was added and the reaction was left stirring overnight. The green reaction was quenched with water, and the yellow solution was extracted with ether. The combined organic phase was dried over MgSO₄. The crude product was purified by vacuum distillation to yield pure product 42.3 g (93% yield) as clear viscous oil. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.57-0.66 (m, 4H), 0.75 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 0.86-0.90 (m, 4H), 1.02-1.11 (m, 8H), 1.91-1.97 (m, 4H), 7.28-7.34 (m, 6H), 7.67-7.69 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.97, 22.57, 23.74, 29.73, 31.50, 40.42, 55.02, 119.62, 122.83, 126.67, 126.96, 141.13, 150.69.

Example 24: synthesis of 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-di(hexyl)fluorene (compound 24)

Compound 23 (15.0 g, 0.045 mol) and paraformaldehyde (13.5 g, 0.45 mol) were dissolved in 90 mL of 30% HBr in acetic acid. The reaction was stirred at 70 °C overnight. The mixture was poured into 200 mL of water and extracted with methylene chloride. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent to yield 11.2 g of pale yellow viscous oil. ¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.03-1.11 (m, 12H), 1.92-1.98 (m, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.32-7.35 (m, 4H), 7.61 (d, J = 7.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃): 13.96, 22.45, 23.65, 29.51, 31.34, 34.32, 40.07, 55.14, 120.02, 123.66, 127.98, 136.91, 140.74, 151.66.

Example 25: synthesis of 2,7-bis(cyanomethyl)-9,9'-di(hexyl)fluorene (compound 25)

Compound 24 (6.85 g, 0.013 mol) was dissolved in 50 mL of acetonitrile. To this solution was added potassium carbonate (4.55 g, 0.033 mol), dimethylcyano hydrine (3.0 mL, 0.033 mol), and 0.15 g of crown-18-6. The reaction was stirred at room temperature overnight. The reaction was diluted with water, and extracted with ether. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 ethyl acetate:hexane as an eluent to yield pure product as white crystals 2.8 g (51% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.58-0.65 (m, 4H), 0.75 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H), 1.05-1.15 (m, 12H), 1.93-1.99 (m, 4H), 3.84 (s, 4H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.68 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 13.96, 22.54, 23.73, 23.91, 29.58, 31.46, 40.23, 55.46, 120.43, 122.42, 126.81, 128.93, 140.32, 151.97; M.p. 70-72 °C; FD-MS: m/z 412 (M^+).

Example 26: synthesis of 3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 26)

Dry magnesium turnings (10.2 g, 0.42 mol) and 40 mL of anhydrous THF were placed in a three-necked round-bottomed flask. A crystal of iodine was added to initiate the Grignard reaction. 2-Ethylhexyl bromide (79.0 g, 0.41 mol) in 100 mL of anhydrous THF was then added dropwise to magnesium turnings. After the addition, the reaction was heated to reflux for 1 h, then cooled down to room temperature, and diluted with 100 mL of THF. In another flask were added 3-bromothiophene (50.0 g, 0.31 mol), [1,3-bis(diphenylphosphino)propane]dichloronickel (1.7 g, 0.003 mol), and 100 mL of THF and the flask was cooled in an ice-bath. The Grignard reagent was added to the above solution via a cannula. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with 2N HCl, extracted with ethyl ether. The combined organic phase was washed with brine and dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography on silica gel using hexane as an eluent to give 27.5 g pure product as light yellow liquid (46% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.84-0.89 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.57 (m, 1H), 2.56 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 6.87-6.90 (m, 2H), 7.19-7.23 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 10.86, 14.12,

23.05, 25.70, 28.95, 32.58, 34, 40.46, 120.64, 124.79, 128.80, 141.93; FD-MS: m/z 196 (M^+).

Example 27: synthesis of 2,5-bis(bromomethyl)-3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 27)

Compound 26 (7.0 g, 0.036 mol) and paraformaldehyde (2.57 g, 0.086 mol) were dissolved in 3 mL of acetic acid and HBr solution (30% in acetic acid, 0.088 mol, 18 mL). The reaction was stirred at room temperature under nitrogen overnight. The reaction was diluted with 200 mL of ethyl ether, washed with water, saturated NaHCO_3 solution and brine. After the solvent was removed, 9.6 g of light brown oil was obtained (70% yield) which was almost pure and used for next step reaction with further purification. ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.84-0.91 (m, 6H), 1.19-1.33 (m, 8H), 1.53-1.61 (m, 1H), 2.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.63 (s, 4H), 6.81 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 10.89, 14.09, 23.01, 25.33, 25.89, 26.66, 28.90, 32.73, 40.25, 130.49, 135.51, 140.00, 141.96; FD-MS: m/z 380 (M^+).

Example 28: synthesis of 2,5-bis(methylenediethylphosphate)-3-(2-ethylhexyl)thiophene (compound 23)

Compound 27 (9.6 g, 0.025 mol) and triethyl phosphite (10.8 mL, 0.063 mol) were placed in a 100-mL round-bottomed flask and heated to 100 °C for 4 hours. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 25:75 acetone:hexane as an eluent to give 9.0 g of light yellow oil (72% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.89 (m, 6H), 1.25-1.31 (m, 20H), 1.47-1.55 (m, 1H), 2.42 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.19-3.29 (m, 4H), 4.01-4.11 (m, 8H), 6.70 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3): 10.90, 14.10, 16.38, 16.45, 16.46, 23.08, 25.70, 28.98, 32.66, 32.69, 32.70, 40.48, 40.48, 125.63, 129.37, 129.47, 139.91; FD-MS: m/z 496 (M^+).

Example 29: synthesis of N-(2-ethylhexyl)carbazole (compound 29)

To a three-necked flask were added 300 mL of anhydrous THF and NaH (6.0 g, 0.25 mol). To this suspension was added carbazole (33.4 g, 0.2 mol). The reaction was heated to 50 °C for 15 min and then cooled to room temperature.

2-Ethylhexyl bromide (48.3 g, 0.25 mol) in 50 mL of THF was added slowly to the reaction. The reaction was heated under reflux overnight and cooled to room temperature. Most of the solvent was removed under reduced pressure and 300 mL of water was added to the residue. The mixture was extracted with methylene chloride and the combined organic phase was dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 7:93 ethyl acetate:hexane as an eluent to give light yellow viscous oil 46.0 g (82% yield). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.90 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.36 (m, 8H), 2.00-2.09 (m, 1H), 4.11 (dd, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H), 7.17-7.45 (m, 6H), 8.07 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H).

Example 30: synthesis of N-(2-ethylhexyl)-3,6-diformylcarbazole (compound 30)

To a 1-L round-bottomed flask were added 215 mL of anhydrous DMF and 110 mL of dichloroethane and the solution was cooled to 0 °C. To this solution was added slowly phosphorous oxychloride (128 mL, 1.4 mol). The mixture was stirred at room temperature for an hour and cooled to 0 °C. Compound 29 (20.0 g, 0.072 mol) was dissolved in 30 mL of dichloroethane and added to the above mixture. The reaction was heated to 90 °C overnight, cooled to room temperature, poured into 2 L of water, and extracted with methylene chloride. The combined organic phase was washed with water, saturated NaHCO_3 solution and brine, and dried over MgSO_4 . The crude product was purified by column chromatography on silica gel using 10:90 ethyl acetate:hexane to give pure product as off-white solid. ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 0.82-0.87 (m, 6H, CH_3), 1.26-1.43 (m, 8H), 2.03-2.10 (m, 1H), 4.27 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.68 (s, 2H), 10.14 (s, 2H). M.p. 109-111 °C.

Synthesis of Polymers

Example 31. General procedure for a Horner-Emmons reaction:

Equimolar dicarboxyaldehyde and diphosphate monomers were dissolved in anhydrous THF under nitrogen. To this solution was added 2.5 equivalent of NaI. The reaction was stirred at room temperature overnight under

nitrogen. Small amount of benzaldehyde was added to endcap phosphate endgroup. The polymer was precipitated into methanol, filtered, re-dissolved in chloroform and precipitated twice more from methanol. The resulting polymer was dried under vacuum at 45 °C overnight.

Example 32. General procedure for a Knoevenagel reaction:

Equimolar dicarboxyaldehyde and dicyano monomers were dissolved in a mixed solvent of 1:1 anhydrous THF and t-butyl alcohol under nitrogen. To this solution was added catalytic amount of potassium t-butoxide. The reaction was stirred at room temperature overnight under nitrogen. The polymer was precipitated into methanol, filtered, re-dissolved in chloroform and precipitated twice from methanol. The resulting polymer was dried under vacuum at 45 °C overnight.

EL Device Fabrication and Performance

Example 33

An EL device satisfying the requirements of the invention was constructed in the following manner. The organic EL medium has single layer of polymer thin film.

- a) An indium-tin-oxide (ITO) coated glass substrate was sequentially ultra-sonicated in a commercial detergent, rinsed with deionized water, degreased in toluene vapor and exposed to ultraviolet light and ozone for a few minutes.
- b) A toluene solution of a polymer was filtered through a 2 µm Teflon filter. The polymer solution was then spin-coated onto ITO under a controlled spinning speed. The thickness of the polymer film was between 500-700 Angstroms.
- c) On the top of the polymer film was deposited a cathode layer of 2000 Angstroms thick consisting of a 10:1 atomic ratio of Mg and Ag.

The above sequence completed the deposition of the EL device. The device was then hermetically packaged in a dry glove box for protection against ambient environment.

Table 1 summarizes the characterization of the polymers prepared according to the present invention. The synthesized polymers show high T_g and T_d . Absorption and emission spectra were obtained from dilute solutions and photoluminescence (PL) spectra from solid thin films of the polymers and EL spectra from ITO/polymer/Mg:Ag EL devices. The fabrication of EL devices was illustrated in example 33. FIGS. 4 and 5 show the absorption, emission, PL and EL spectra of polymers 17 and 70 respectively. The voltage-current characteristics of the EL device of polymer 17 is shown in FIG 6.

Table 1. Characterization of polymers according to Examples.

Polymer	M_w^a	T_g (°C)	T_d (°C)	Absorption (λ_{max} nm) ^b	Emission (λ_{max} nm) ^b	EL (λ_{max} nm)
75	17400	NO	389	434	486	500
17	4270	80	331	361	470	480
10	33900	NO ^c	345	406	493	ND ^d
21	11200	114	356	403	476	500
70	9630	NO	397	371	486	500
3	39800	NO	391	441	485	ND
15	20600	NO	391	373	488	ND
119	8190	149	392	361	472	ND
45	9740	91	344	429	476	500
111	8160	168	390	437	577	ND
77	184000	175	390	430	530	572
114	79800	128	388	409	497	540
91	15100	119	393	374	508	620

^a weight average molecular weight, determined by size exclusion chromatography in trichlorobenzene using polystyrene standard. ^b measured in solution ^c not observed ^d not determined.

4. Brief Description of Drawings

FIG. 1 illustrates in cross-section a bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 2 illustrates a cross-section of a modified bi-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 3 illustrates a cross-section of a single-layer EL device which can use a polymer in accordance with the present invention;

FIG. 4 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 17 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 17;

FIG. 5 illustrates the absorption, emission, and photoluminescence spectra of polymer 70 and electroluminescence spectrum of single-layer EL device fabricated from polymer 70; and

FIG. 6 illustrates the voltage-current density and luminance characteristics of a single-layer EL device fabricated from polymer 17.

PARTS LIST

10	substrate
20	anode layer
30	hole transport layer
40	electron transport layer
50	EL medium
60	cathode
100	substrate
200	anode
300	hole transport layer
400	emissive layer
500	electron transport layer
600	EL medium
700	cathode
1000	substrate
2000	anode
3000	emitting layer
4000	cathode

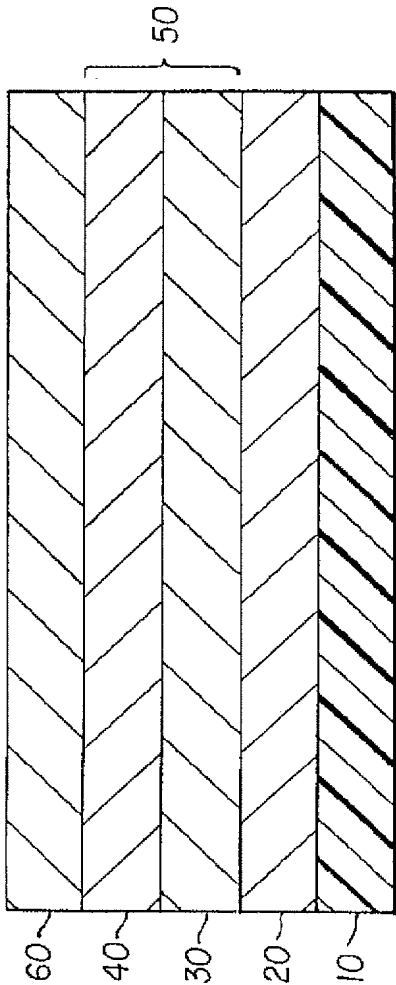


FIG. 1

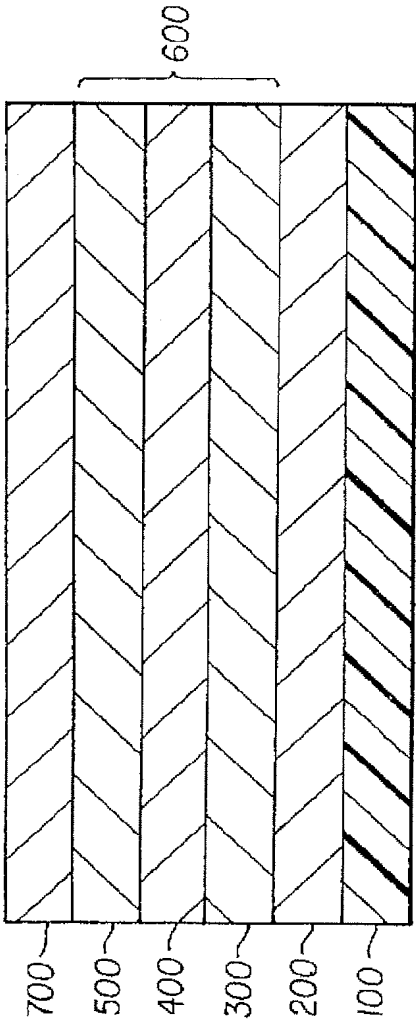


FIG. 2

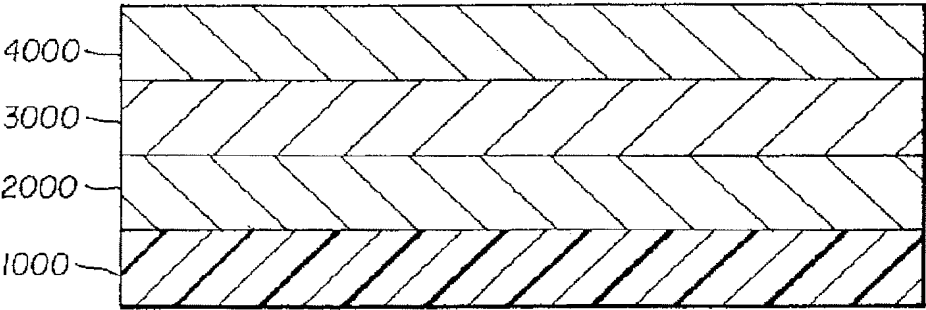


FIG. 3

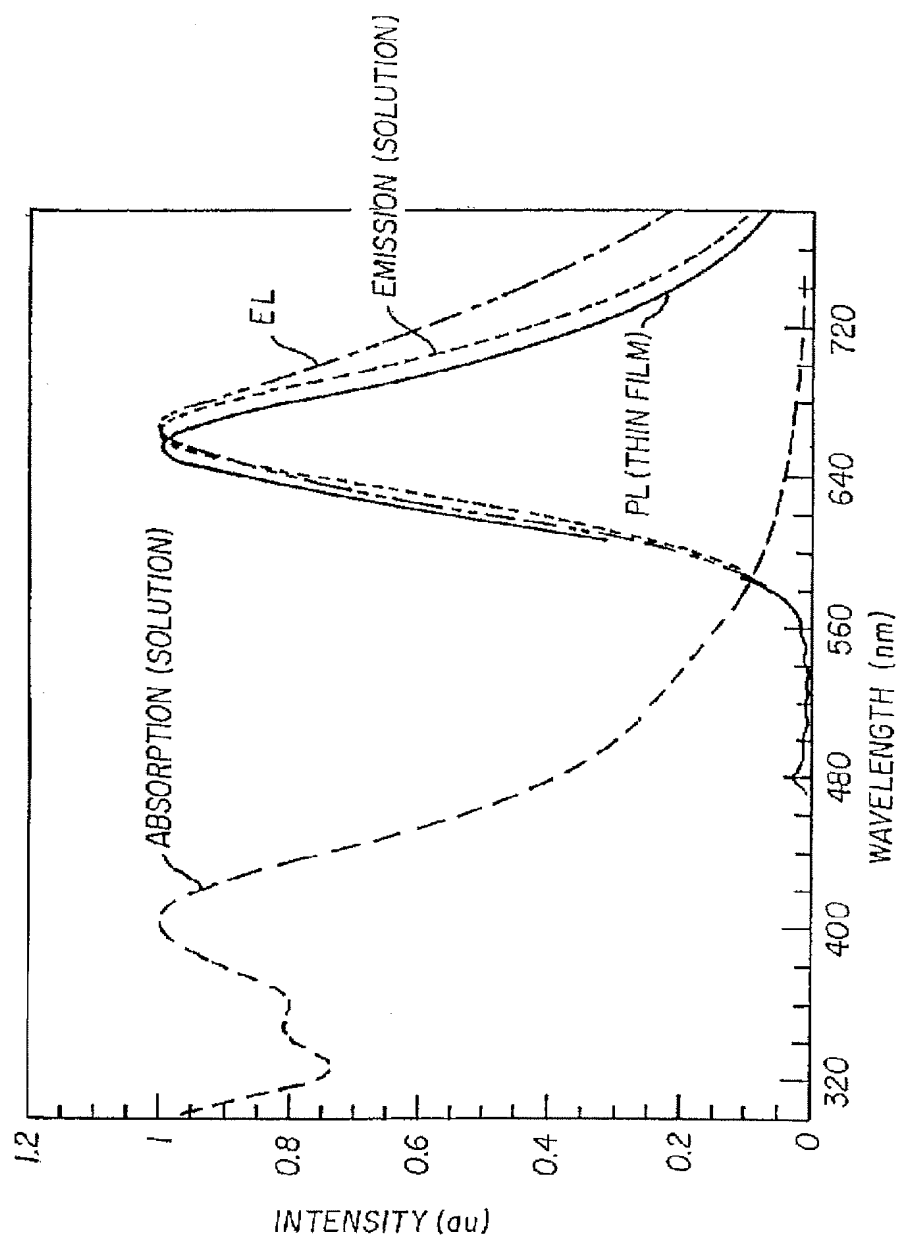


FIG. 4

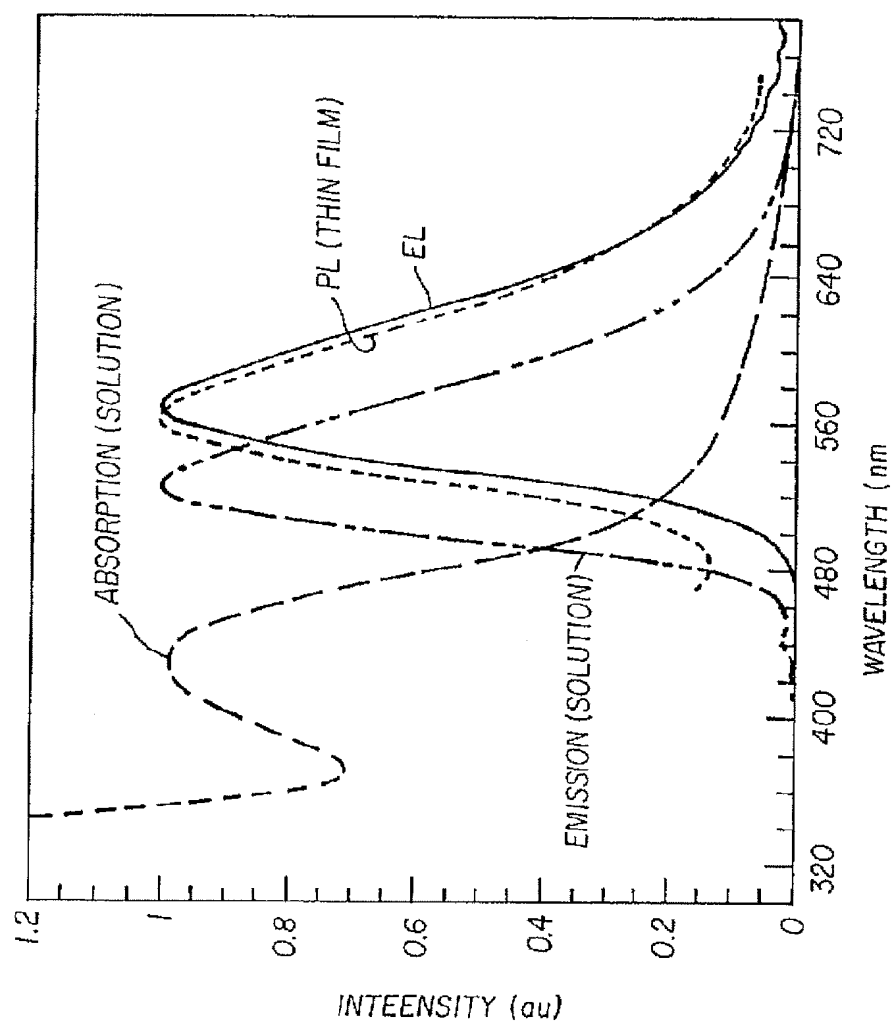


FIG. 5

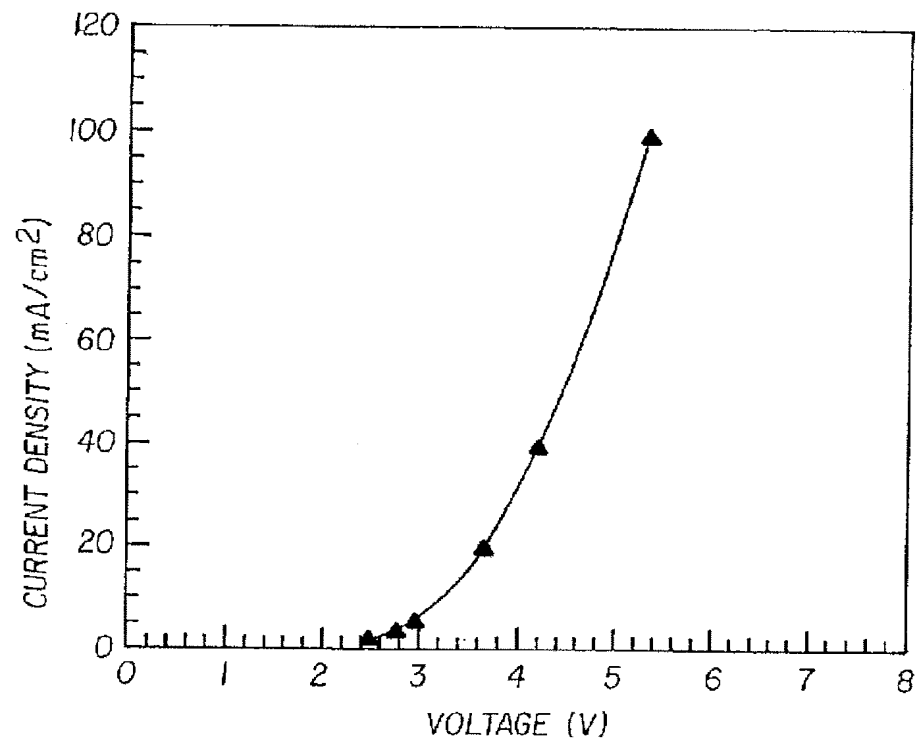
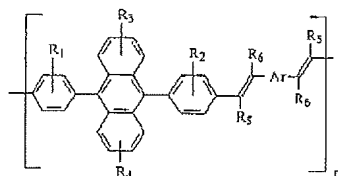


FIG. 6

1. Abstract

An electroluminescent device includes an anode, a cathode, and a polymer luminescent material disposed between the anode and cathode, the polymer luminescent material includes diphenylanthracene-based conjugated polymer of the following formula:



wherein:

substituents R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are each individually hydrogen, or alkyl or alkoxy of from 1 to 24 carbon atoms; aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons; and R_5 and R_6 are independently hydrogen, alkyl group of from 1 to 24 carbon atoms, or aryl or substituted aryl of from 6 to 28 carbon atoms, or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons, or a cyano group and Ar is an aryl or substituted aryl of from 6 to 40 carbon atoms; or a heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 40 carbons.

2. Representative Drawing

Fig. 1